

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mateja Zrinušić

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović, dipl. ing.

Student:

Mateja Zrinušić

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem svojem mentoru doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem svim djelatnicima Katedre za zaštitu materijala.

Zahvaljujem svojoj obitelji, rodbini, prijateljima i kolegama na strpljenju i podršci tijekom studija.

Mateja Zrinušić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Datum 24-02-2016 Prilog
Klasa: 602-04/16-6 13
Ur.broj: 15-1703-16-77

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Mateja Zrinušić**

Mat. br.: 0035191722

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

ZAŠTITA HLAPLJIVIM INHIBITORIMA KOROZIJE

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**CORROSION PROTECTION WITH VAPOR CORROSION
INHIBITORS**

Opis zadatka:

Primjena inhibitora korozije se potvrdila na mnogim tehničkim područjima gdje se druge metode zaštite od korozije nisu pokazale uspješnim. Inhibitori korozije su organske ili anorganske tvari koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti.

U radu je potrebno ukratko obraditi osnovne metode zaštite od korozije, značajke i područje primjene. Detaljnije opisati metodu zaštite od korozije primjenom hlapljivih inhibitora korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskom metodom kvazi-potenciostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) potrebno je ispitati djelotvornost hlapljivog inhibitora korozije u 3,5 % otopini NaCl, koji se koristi kod hidrostatskih proba spremnika i cjevovoda morskom vodom. Odrediti faktor usporenja i stupanj inhibicije inhibitora za zaštitu općeg konstrukcijskog čelika i nehrđajućeg čelika.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.

2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.

3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.

2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.

3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
1. UVOD.....	1
1.1. Ekonomski značaj korozije	1
2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE	3
2.1. Konstrukcijsko-tehnološke mjere	4
2.2. Primjena korozijski postojanih materijala.....	6
2.3. Elektrokemijska zaštita	7
2.3.1. Katodna zaštita.....	7
2.3.2. Anodna zaštita.....	7
2.4. Zaštita prevlačenjem	8
2.4.1. Zaštita nemetalnim prevlakama	8
2.4.2. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama.....	8
3. ZAŠTITA INHIBITORIMA KOROZIJE	9
3.1. Klasifikacija inhibitora.....	10
3.1.1. Anodni inhibitori.....	10
3.1.2. Katodni inhibitori.....	14
3.1.3. Mješoviti inhibitori	15
3.1.4. Hlapljivi inhibitori	16
3.2. Optimalna koncentracija inhibitora.....	21
3.3. Djelotvornost inhibitora	23
3.4. Mehanizam inhibiranja korozije	23
3.4.1. Metalna površina bez oksida.....	24
3.4.2. Metalna površina prekrivena oksidima	24

3.5. Primjena hlapljivih inhibitora korozije	25
3.5.1. Zaštita od atmosferske korozije	27
3.5.2. Zaštita elektronike	28
3.5.3. Zaštita prilikom skladištenja	28
3.4.4. Zaštita oružja i vojne opreme	29
4. EKSPERIMENTALNI DIO	30
4.1. Pripremanje uzoraka i ispitivanje bez prisustva inhibitora	31
4.2. Ispitivanje uzoraka s prisustvom inhibitora	35
4.3. Rezultati mjerenja	39
5. ZAKLJUČAK	44
LITERATURA	45
PRILOZI	46

POPIS SLIKA

Slika 1.	Primjeri utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [3]	5
Slika 2.	Utjecaj konstrukcijsko-tehnoloških mjera na karakter strujanja medija [3]	5
Slika 3.	Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji [5]	11
Slika 4.	Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [5]	12
Slika 5.	Utjecaj promjene koncentracije inhibitora na promjenu korozijskog sustava [5] ...	13
Slika 6.	Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [5]	15
Slika 7.	Mehanizam djelovanja hlapljivog inhibitora korozije [9]	17
Slika 8.	VCI prah (lijevo); VCI prah u obliku emitera (desno) [11]	19
Slika 9.	VCI tablete [12]	19
Slika 10.	VCI plastična folija (lijevo) i VCI papir (desno) [11]	20
Slika 11.	VCI pjenasti jastučići [13]	20
Slika 12.	VCI premaz u spreju [12]	20
Slika 13.	Ovisnost prekrivenosti površine o logaritmu koncentracije inhibitora [5]	22
Slika 14.	Privremena zaštita unutrašnjosti cijevi praškastim inhibitorima korozije [9]	25
Slika 15.	Privremena zaštita dijela motora VCI plastičnom vrećicom [12]	26
Slika 16.	Primjena inhibitora korozije za zaštitu unutrašnjosti lista kormila [14]	27
Slika 17.	Primjena inhibitora za zaštitu metalnih dijelova u upravljačkim kutijama [14]	28
Slika 18.	Primjena inhibitora korozije za zaštitu borbenih letjelica (lijevo) i pješačkog naoružanja (desno) [14]	29
Slika 19.	Hlapljivi inhibitor VpCI-645	31
Slika 20.	Potenciostat i ispitna ćelija	32
Slika 21.	Ispitna ćelija s uronjenim uzorkom u 3,5 % otopini NaCl	32
Slika 22.	Poliranje uzorka na brusnom papiru granulacije 600	33
Slika 23.	Stereomikroskop model Leica MZ6 sa snimkom uzorka u Leica Application programu	34
Slika 24.	Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) prije ispitivanja	34
Slika 25.	Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl	35
Slika 26.	Ispitni uzorak u 3,5 % otopini NaCl s inhibitorom koncentracije 1 %	36

Slika 27. Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) nakon ispitivanja u ispitnoj otopini s inhibitorom koncentracije 1 %	36
Slika 28. Ispitni uzorak u 3,5 % otopini NaCl s inhibitorom koncentracije 0,5 %	37
Slika 29. Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) nakon ispitivanja u ispitnoj otopini s inhibitorom koncentracije 0,5 %	37
Slika 30. Ispitni uzorak u 3,5 % otopini NaCl s inhibitorom koncentracije 0,1 %	38
Slika 31. Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) nakon ispitivanja u ispitnoj otopini s inhibitorom koncentracije 0,1 %	38
Slika 32. Tafelove krivulje za ugljični čelik u ispitnoj otopini bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama	39
Slika 33. Krivulje korozijskog potencijala za ugljični čelik u ispitnoj otopini bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama.....	40
Slika 34. Tafelove krivulje za nehrđajući čelik u ispitnoj otopini bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama	41
Slika 35. Krivulje korozijskog potencijala za nehrđajući čelik u ispitnoj otopini bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama	42

POPIS TABLICA

Tablica 1. Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [3]	6
Tablica 2. Korozijski parametri uzorka od ugljičnog čelika u 3,5 % otopini NaCl pri različitim koncentracijama inhibitora.....	40
Tablica 3. Korozijski parametri uzorka od nehrđajućeg čelika u 3,5 % otopini NaCl pri različitim koncentracijama inhibitora.....	41
Tablica 4. Djelotvornost inhibitora VpCI-645 za zaštitu ugljičnog i nehrđajućeg čelika	43

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
VCI	-	Volatile corrosion inhibitor
VpCI	-	Vapor phase corrosion inhibitor
ZKE	-	Zasićena kalomel elektroda
j_p	A/m^2	Kritična gustoća struje pasiviranja
j_{pp}	A/m^2	Gustoća struje otapanja metala u pasivnom stanju
E_p	mV	Potencijal početka pasiviranja
E_{pp}	mV	Potencijal kraja pasiviranja
E_{tp}	mV	Potencijal transpasivnog stanja
j_{kor}^0	A/m^2	Gustoća struje korozije
j_{kor}	A/m^2	Pasivno područje
E_{kor}	mV	Korozijski potencijal
Θ	-	Prekrivenost površine metala inhibitorima
k_o	mm/god	Brzina korozije u sustavu bez inhibitora
k_i	mm/god	Brzina korozije u sustavu s inhibitorom
c	-	Koncentracija inhibitora
K	-	Ravnotežna konstanta reakcije adsorpcije
f	-	Parametar koji se odnosi na promjenu adsorpcijske izoterme s prekrivenosti metalne površine
f_u	-	Faktor usporenja
η_i	-	Stupanj inhibicije
$(v_{kor})_{ni}$	mm/god	Brzina korozije u neinhibiranom mediju
$(v_{kor})_i$	mm/god	Brzina korozije u inhibiranom mediju
R_p	Ω/cm^2	Polarizacijski otpor
β_A	V/dek	Nagib anodnog pravca
β_K	V/dek	Nagib katodnog pravca
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije

SAŽETAK

Završni rad se sastoji od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu opisane su osnovne metode za zaštitu od korozije, a detaljnije zaštita inhibitorima korozije: njihova podjela, značajke, djelotvornost, mehanizam te područje primjene hlapljivih inhibitora korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je djelotvornost zaštite hlapljivog inhibitora korozije pri različitim koncentracijama u 3,5 % otopini NaCl na uzorcima od ugljičnog čelika i nehrđajućeg čelika.

Ključne riječi: korozija, zaštita, hlapljivi inhibitori korozije, ugljični čelik, nehrđajući čelik

1. UVOD

Konstruktivski materijali u obliku bilo kakvih tvorevina podložni su nenamjernim odnosno štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Te promjene zahvaćaju konstruktivske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili na recikliranje, tj. u sirovu obliku, odnosno u obliku poluproizvoda, proizvoda ili dijela tehničkog sustava tijekom prerade, obrade, skladištenja, prijevoza, montaže, primjene, zastoja i popravka. Takvo oštećivanje konstruktivskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti mjerama i postupcima posebne tehnološke discipline, zaštite materijala koja se obično naziva površinskom zaštitom jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini tvorevina. Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstruktivskog materijala s nekim fluidnim medijem (sredinom, okolinom), tj. s plinom ili kapljevinom. Najrašireniji je štetni proces ove vrste korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar pri čemu se često nepoželjno mijenja i sastav fluida. Korozija, dakle, izaziva štetne promjene u tehničkim sustavima sastavljenima od konstruktivskog materijala i medija [1].

1.1. Ekonomski značaj korozije

Korozija smanjuje masu i upotrebnu vrijednost materijala u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Ona skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme te različitih proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće, smanjuje proizvodne kapacitete korodirane i s njom povezane opreme, pogoršava kvalitetu proizvoda itd. Zbog svega toga u pojedinom poduzeću, privrednoj grani ili u privredi kao cjelini nastaju golemi gubici. Oni mogu biti izravni, izazvani većim troškovima zbog ranije zamjene korodirane opreme te zbog održavanja i provođenja zaštite, ili neizravni, povezani sa smanjenjem vrijednosti proizvodnje, a time i s manjim prihodima.

Zbog korozije moraju se iz tehničkih razloga rashodovati mnogo veće količine materijala od korodiranih, i to redovito u obliku gotovih konstrukcija. Za izradu tih konstrukcija bilo je potrošeno mnogo energije i radnog vremena pa je jasno da su već izravni gubici od korozije kudikamo veći od cijene korodiranoga sirovog materijala. Neizravni gubici obično premašuju izravne gubitke jer korozija na jednom stroju ili uređaju često poremećuje cijeli proizvodni proces, tj. rad mnogih strojeva i uređaja, i to ne samo u istom poduzeću nego i u drugim, tehnološki povezanim, poduzećima. Osobito velike gubitke u proizvodnji uzrokuju zastoji i havarije korodirane opreme.

Ekonomsko značenje korozije raste s industrijalizacijom i mehanizacijom privrede. Naime, količina ugrađenoga konstrukcijskog materijala stalno se povećava, a istodobno se pogoršavaju korozijski uvjeti kojima je taj materijal izložen jer se zbog razvoja tehnologije sve češće primjenjuju visoke temperature, tlakovi i naprezanja, velike brzine gibanja i agresivne kemikalije. Osim toga i atmosfera, voda i tlo zagađivanjem postaju sve agresivniji [2].

2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Čovječanstvo se oduvijek nastojalo oduprijeti oštećivanju konstrukcijskog materijala. Posljedica toga nastojanja je razvoj različitih tehnologija zaštite materijala koje se klasificiraju prema pojavama protiv kojih se bore. Tehnologije zaštite konstrukcijskog materijala imaju dva pravca djelovanja: teorijski, koji se bavi proučavanjem procesa oštećivanja, i praktički koji se odnosi na metode zaštite. Proučavanje je procesa oštećivanja materijala nužno kako bi se moglo uspješno spriječiti pronalaženjem ili unaprjeđenjem zaštitnih metoda, tj. postupaka [3].

Metodama zaštite od korozije obično se istodobno koče ili sprječavaju pojave različitih vrsta i oblika korozijskih razaranja, a temelje se na primjeni dvaju načela, i to [1]:

- smanjenju ili poništenju pokretačke sile, tj. uzroka oštećivanja i
- povećanju otpora koji se opiru djelovanju te pokretačke sile.

Ova se dva načela mogu tehnički iskoristiti na sljedeća tri načina [1]:

- svrhovitom promjenom unutarnjih činitelja oštećivanja, tj. obilježja konstrukcijskog materijala
- svrhovitom promjenom vanjskih činitelja oštećivanja, tj. obilježja medija i fizikalnih okolnosti (temperature, naprezanja, brzine gibanja, električnog potencijala itd.), odnosno
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija postojanim slojem (filmom, prevlakom ili oblogom) koji nastaje spontano ili se namjerno nanosi.

Osnovne metode za zaštitu od korozije jesu [3]:

- konstrukcijsko-tehnološke mjere
- primjena korozijski postojanih materijala
- elektrokemijska zaštita
- zaštita inhibitorima korozije
- zaštita prevlačenjem.

2.1. Konstrukcijsko-tehnološke mjere

Oblikovanje materijala, počevši od konstruiranja do izrade pojedinih dijelova i složenih proizvoda, mjerodavno je za unutrašnje faktore oštećivanja pa i koroziju. Prema tome o oblikovanju uvelike ovise vrsta, oblik, intenzivnost i tok korozije, što utječe na funkcionalnost, estetski dojam, cijenu i trajnost proizvoda. S korozijskoga je gledišta potrebno općenito birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih napetosti i sa što glađom površinom [3].

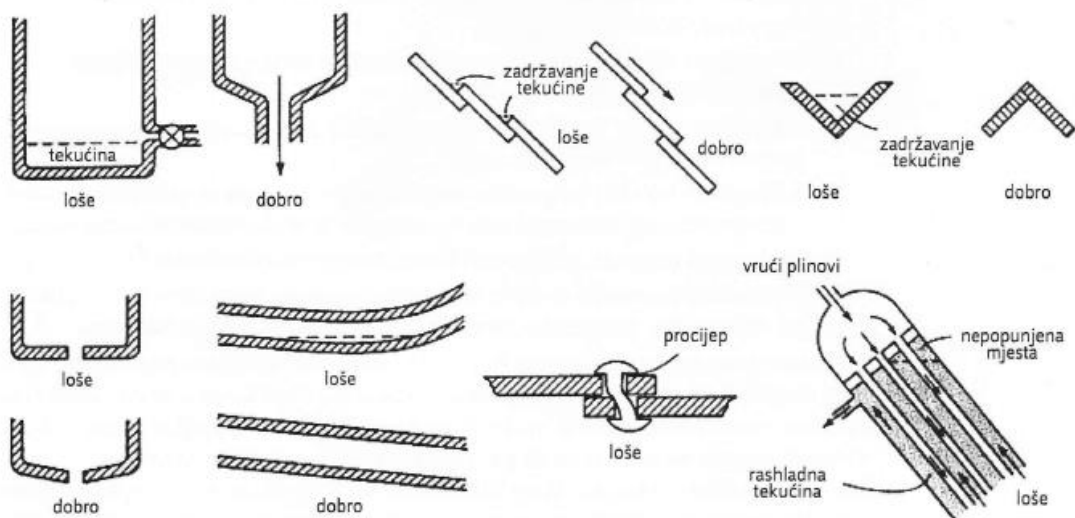
Valja istaknuti važnost zajedničkoga rada konstruktora, tehnologa i stručnjaka za koroziju tijekom procesa projektiranja poradi postizanja optimalne korozijske otpornosti konstrukcije pri čemu je preporučljivo pridržavati se sljedećih smjernica [3]:

1. Zavareni spojevi, ako su ispravno izvedeni, imaju prvenstvo pred vijčanim spojevima ili zakovičnima koji često mogu dovesti do pojave korozije u procjepu.
2. Oblikovati konstrukciju tako da se na njoj ne zadržava voda, osigurati njezino otjecanje.
3. Kao konstrukcijske materijale treba primjenjivati metale i nemetale koji su korozijski što otporniji u predviđenim uvjetima. Materijali za brtvila, pakiranje, toplinsku, električnu i zvučnu izolaciju ne smiju sadržavati agresivne sastojke i ne smiju apsorbirati vodu.
4. Spremnici, rezervoari i sl. moraju se tako konstruirati da se lako prazne i čiste.
5. Projektnim rješenjima osigurati jednostavno, učinkovito i jeftino održavanje.
6. Osigurati da se pojedine komponente sustava za koje se očekuje brza pojava korozije, mogu brzo i jednostavno zamijeniti.
7. Izbjegavati mehanička naprezanja - u svrhu smanjenja opasnosti od napetosne korozije.
8. Izbjegavati oštre zavoje u cjevovodnim sustavima - zbog smanjenja opasnosti od erozijske korozije.
9. Izbjegavati dodir različitih metala udaljenih u galvanskom nizu - poradi sprječavanja galvanske korozije.
10. Izbjegavati lokalno intenzivno zagrijavanje - korozija se iznimno ubrzava s porastom temperature, a isparavanjem se postiže koncentriraniji medij.

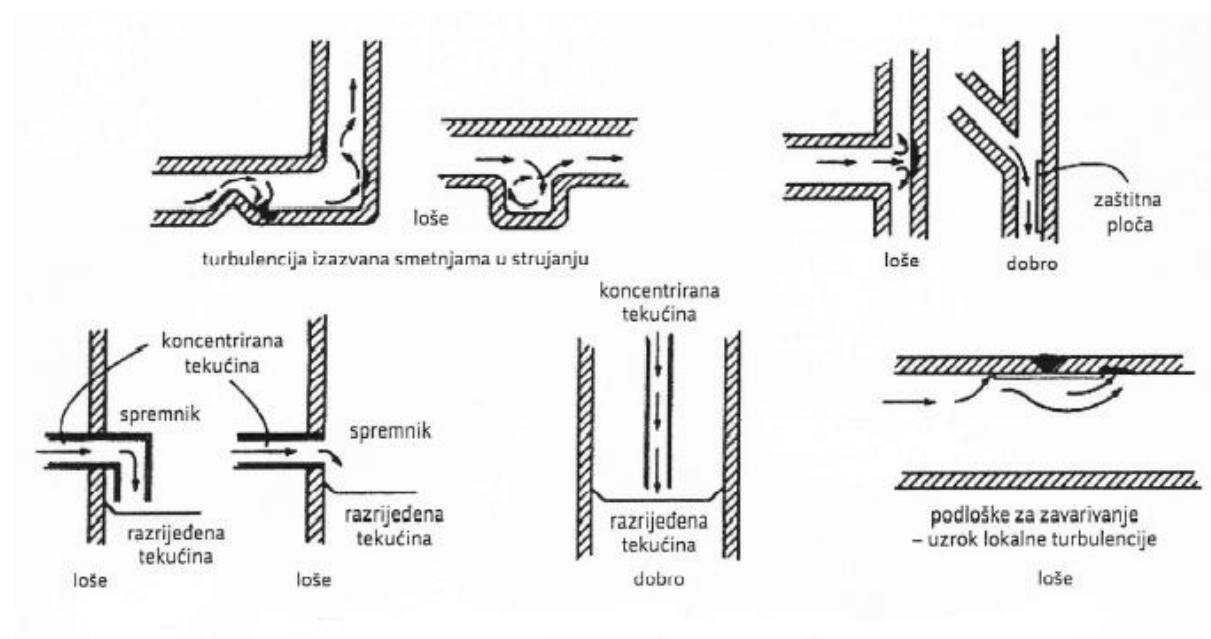
11. Kad je god moguće, izbjegavati kontakt s agresivnim česticama.

12. Najopćenitije pravilo je da se svaka heterogenost mora izbjegavati (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se vlaga nakuplja, i sl.).

Neka konstrukcijska rješenja za sprječavanje nastanka vodenih džepova i stvaranja naslaga prikazana su na slici 1., dok su na slici 2. prikazana konstrukcijska rješenja sprječavanja erozijske korozije.



Slika 1. Primjeri utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [3]



Slika 2. Utjecaj konstrukcijsko-tehnoloških mjera na karakter strujanja medija [3]

2.2. Primjena korozijski postojanih materijala

Mnogo faktora igra ulogu u odabiru optimalnoga konstrukcijskog materijala. Konačni izbor vrši se na temelju tehničkih i ekonomskih kriterija. Korozijsko je ponašanje svakako jedan od važnijih kriterija za izbor materijala jer se pravilnim izborom materijala izravno utječe na trajnost i sigurnost konstrukcije u različitim uvjetima eksploatacije. Pravilan odabir materijala često je „prva linija“ obrane od korozije [3, 4].

Danas se sve više za izradu konstrukcije, njezina dijela ili opreme, a koju je teško održavati i štititi, odlučuje za primjenu korozijski postojanih materijala. Korozijski je postojaniji onaj materijal na kojemu u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture. Relativna otpornost na koroziju nekih nezaštićenih materijala, ovisno o atmosferi u kojoj se konstrukcija nalazi tijekom eksploatacije, prikazana je u tablici 1. [3].

Tablica 1. Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [3]

Vrsta materijala	Industrijska atmosfera	Slatka voda	Morska voda	H ₂ SO ₄ (5-15%)	Lužina (8%)
niskouglični čelik	1	1	1	1	5
sivi lijev	4	1	1	1	4
čelik s 4...6 %Cr	3	3	3	1	4
18 %Cr i 8 %Ni nehrđajući čelik	5	5	4	2	5
18 %Cr i 35 %Ni nehrđajući čelik	5	5	4	4	4
„monel“ (70 %Ni i 30 %Cu)	4	5	5	4	5
nikal	4	5	5	4	5
bakar	4	4	4	3	3
mjed (85 %Cu i 15 %Zn)	4	3	4	3	1
Al-bronca	4	4	4	3	3
novo srebro (65 %Cu, 18 %Ni, 17 %Zn)	4	4	4	4	4
aluminij	4	2	1	3	1
Al-Cu legura	3	1	1	2	1

Ocjene: 1 = slaba - brzo razaranje; 2 = osrednja - privremena upotreba; 3 = dobra - umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra - pouzdano korištenje; 5 = izvrsna - neograničeno korištenje

2.3. Elektrokemijska zaštita

Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Za razliku od katodne zaštite gdje se snižavanjem potencijala metal prevodi u imuno stanje, pri anodnoj zaštiti potencijal metala se povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojemu se konstrukcija nalazi [3].

2.3.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita se može opisati kao postupak gdje metal koji se treba zaštititi postaje katoda u galvanskoj ćeliji. Brzina korozije metala u elektrolitu u visokoj mjeri ovisi o njegovu potencijalu. Napad na metal može se smanjiti tako da ga se učini negativnijim, tj. da se smanji njegov potencijal. Time nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun. U praksi, ovo se koristi stavljanjem metala u galvanski kontakt s neplemenitijim metalom (tzv. protektorom, žrtvovanom anodom) ili korištenjem narinute struje [4].

Uz zaštitu premazima, katodna je zaštita najčešća metoda zaštite od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija. Najbolje rezultate daje u kombinaciji sa sustavima premaza u kojima zaštitni sloj prevlake odvaja materijal od okoline, a katodna zaštita mijenja vanjske čimbenike oštećivanja materijala (obilježja okoline) smanjenjem pokretne sile korozijskih procesa [3].

2.3.2. Anodna zaštita

Anodna polarizacija metala u elektrolitu, tj. pomak njegova potencijala u pozitivnu smjeru, načelno ubrzava koroziju ionizacijom u katione jer oduzima metalu elektrone. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine, tj. metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. Tada se anodna reakcija ne zbiva jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnog filma i njegovim vrlo sporim otapanjem. Anodno se zaštićuju nehrđajući čelici, Ti i njegove legure, Cr-prevlake, Ni, Al i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata [1]. U mnogim se primjerima metali uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka samopasiviraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnog stanja. Jedan od najčešćih primjera primjene anodne zaštite je zaštita čeličnog spremnika za čuvanje koncentrirane 93-99 %-tne sumporne kiseline [3].

Slično katodnoj, i anodna zaštita metala provodi se pomoću vanjskog izvora istosmjernje struje te katodnim protektorom. Nedostatak te metode zaštite je visoka cijena opreme, zbog čega se često kombinira s emajliranjem kao sekundarna zaštita [3].

2.4. Zaštita prevlačenjem

Korozija metala može se zakočiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje u prvom redu služe kao barijera prema agresivnu mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti anorganske i organske [1]. Osim za zaštitu od korozije, prevlake se često rabe i za zaštitu od mehaničkog trošenja, zbog estetskih razloga ili pak za regeneraciju istrošenih predmeta, odnosno reparaturu loše izrađenih predmeta. Ipak je i u tim primjerima poradi trajnosti sustava podloga-prevlaka važan zaštitni efekt prevlake. Zaštitno djelovanje ovisi o vrsti i o debljini prevlake, o stupnju njezine kompaktnosti i o čvrstoći prijanjanja. S obzirom na to, na kvalitetu prevlake znatno utječe postupak nanošenja koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenje u užem smislu i završnu obradu prevlake, koja nije potrebna u svim postupcima prevlačenja [3].

2.4.1. Zaštita nemetalnim prevlakama

Metalne se prevlake na podlogu nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiranja, ovisno o tome događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija. Osim zaštite od korozije, metalne se prevlake nanose na površinu drugog metala i u svrhu promjene tvrdoće, otpornosti na trošenje ili pak električne vodljivosti. Za zaštitu strojarских konstrukcija najviše se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem i prskanjem metala [3].

2.4.2. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama

Nemetalne anorganske prevlake nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima. Fizikalno se takve prevlake nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge (prevlake emajla, betona). Kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojemu sudjeluje površina podloge (konverzijske prevlake). Površinski sloj metala se mijenja u novi sloj jednog ili više oksida koji ima bolja antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj čini dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Dije se na oksidne, fosfatne, kromatne i ostale [1, 3].

3. ZAŠTITA INHIBITORIMA KOROZIJE

Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god) [3].

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene [5].

Načini djelovanja inhibitora [6]:

1. adsorpcijom u obliku tankog filma na površini korozivnog materijala
2. induciranjem formiranja debelog korozijskog produkta
3. mijenjanjem karakteristika okoline bilo stvaranjem zaštitnih precipitata, bilo uklanjanjem ili onеспособljavanjem agresivnog konstituenta tako da ne korodira materijal.

Većinom se primjena inhibitora odnosi na [5]:

- atmosfersku koroziju
- vodene sustave, i to na dva glavna tipa
 - prirodne vode, vodovodne, industrijske vode (pH = 5-9);
 - vodene otopine kiselina koje se upotrebljavaju u procesima čišćenja metala u industriji (dekapiranje)
- primarnu i sekundarnu tehnologiju nafte.

Pravilan izbor inhibitora je značajan zadatak. Pri tom odabiru treba voditi računa o metalu koji se štiti kao i o sredini i uvjetima u kojima se on nalazi (temperatura, tlak, protok i dr.).

U znanstvenoj i tehničkoj literaturi o koroziji metala nalaze se opisi brojnih kemijskih spojeva koji imaju inhibitorska svojstva od kojih je vrlo mali broj stvarno upotrijebljen u praktičnim sustavima. To proizlazi iz činjenice da se u praksi u poželjna svojstva nekog inhibitora ubrajaju i ona izvan jednostavne zaštite metala pa su za njihovu primjenu od velike značajnosti cijena, raspoloživost, toksičnost i drugi čimbenici [5].

3.1. Klasifikacija inhibitora

Brojne se metode klasifikacije inhibitora, ali ni jedna od njih nije cjelovita jer se uzajamno ne isključuju i jer nema uvijek generalne suglasnosti u vezi svrstavanja inhibitora u pojedine grupe. Neke od glavnih klasifikacija su prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti i prema mehanizmu djelovanja [5].

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u više kategorija: anorganski i organski, alkalni i neutralni, hlapljivi i nehlapljivi, oksidirajući i neoksidirajući i dr.

Prema sigurnosti inhibitori mogu biti: „sigurni“ i „opasni“. Svaki inhibitor, da bi bio djelotvoran, mora biti prisutan iznad određene minimalne koncentracije. Ova klasifikacija se odnosi na vrstu korozije koja će nastupiti kada je koncentracija inhibitora ispod minimalne ili kritične vrijednosti. Prema tome, ako je prisutan u nedovoljnoj koncentraciji „sigurni“ će inhibitor omogućiti nastavak samo jednolikog (uniformnog) tipa korozije s brzinom ne većom nego što je ona u neinhibiranom sustavu, dok „opasni“ inhibitor omogućava pojačanu koroziju, redovito mjestimičnu (lokaliziranu) koroziju i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u odsutnosti inhibitora.

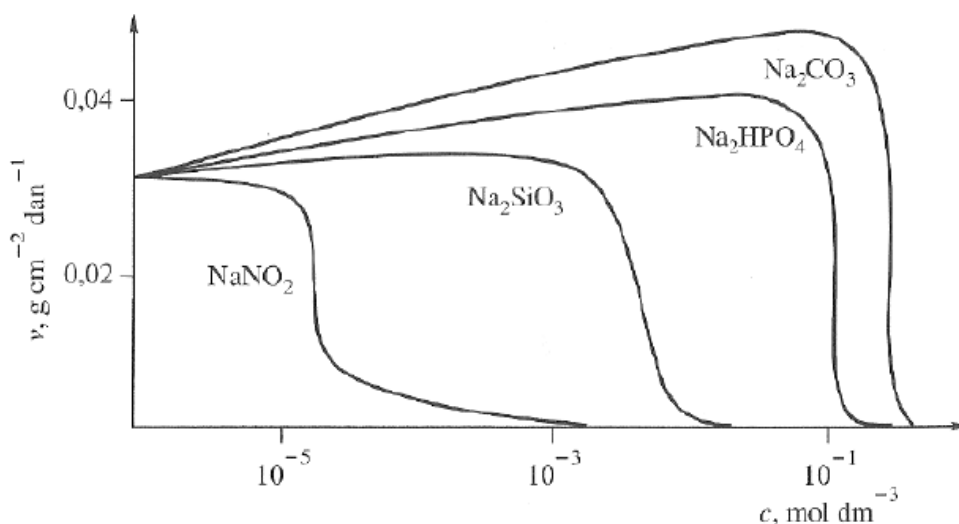
Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti: anodni (koče anodnu reakciju), katodni (koče katodnu reakciju) i mješoviti (koče oba procesa, i anodni i katodni) [5].

3.1.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati (CrO_4^{2-}), nitriti (NO_2^-), molibdati (MoO_4^{2-}), volframati (WO_4^{2-}) i vanadati (VO_3) - koji u otopinama s pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije = spora korozija). Takvi se inhibitori često nazivaju "opasnima" jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu ploštinu, što izaziva jamičastu koroziju. Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [1].

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide okom. Funkcija anodnih inhibitora je i popravljjanje pogrešaka u pasivnom oksidnom filmu na metalnoj površini, odnosno održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama [5, 7].

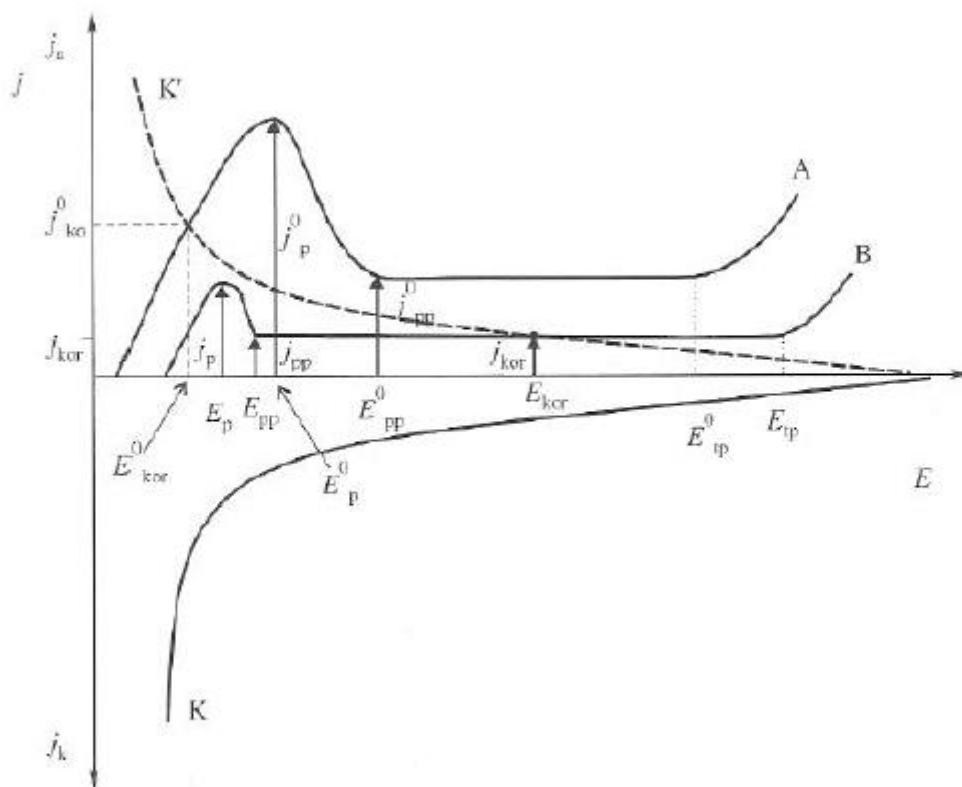
Na slici 3. je prikazana ovisnost djelovanja različitih anodnih inhibitora na koroziju željeza o koncentraciji prisutnog inhibitora. Dodatak karbonata, fosfata i silikata povećava brzinu korozije pri koncentracijama nižim od one koja je potrebna za kompletnu inhibiciju [5].



Slika 3. Ovisnost djelovanja raznih anodnih inhibitora korozije željeza o koncentraciji [5]

Osim intenziteta korozije u sustavu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji mijenja se i raspodjela korozije. Opća korozija prelazi u lokaliziranu koroziju (pitting). Međutim, to nije svojstvo svih anodnih inhibitora. Na primjer, natrijev benzonat je anodni inhibitor sposoban da djelomično inhibira koroziju, a da pri tome raspodjela korozije ostane efektivno nepromijenjena, dakle ne postaje „opasan“ ukoliko je prisutan u premaloj koncentraciji. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova [5].

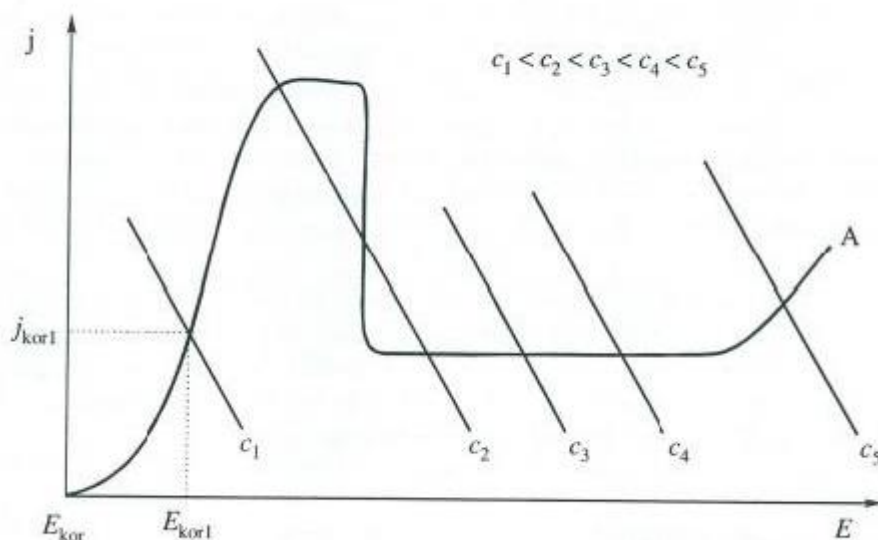
Na slici 4. prikazana je anodna krivulja (A) sustava koji se teško pasivira. Dodatkom anodnog inhibitora (krivulja B) smanjuju se anodne struje i pomiču se potencijali. Budući da je dodan anodni inhibitor, katodna krivulja (K) ostaje nepromijenjena [5].



Slika 4. Utjecaj anodnog inhibitora na anodnu polarizaciju metala [5]

Anodni inhibitori povećavaju sklonost metala pasiviranju smanjenjem aktivne površine anodnih dijelova metala. U njihovoj se prisutnosti smanjuju kritična gustoća struje pasiviranja (j_p) i gustoća struje otapanja metala u pasivnom stanju (j_{pp}). Potencijali početka pasiviranja (E_p) i kraja pasiviranja (E_{pp}) pomiču se prema negativnijim vrijednostima dok potencijal transpasivnog stanja (E_{tp}) postaje pozitivniji. Bez obzira na to što ne utječu na katodni proces, ovi inhibitori prevode metal iz aktivnog stanja otapanja (gustoća struje korozije j_{kor}^0) u pasivno područje (j_{kor}) (slika 4.).

Utjecaj promjene koncentracije inhibitora na promjenu korozijskog sustava pri promjeni ravnotežnog potencijala prikazan je na slici 5. Krivulje c (c_1 - c_5) su parcijalne krivulje katodne polarizacije za različite koncentracije inhibitora [5].



Slika 5. Utjecaj promjene koncentracije inhibitora na promjenu korozijskog sustava [5]

Povećanjem koncentracije inhibitora oksidacijskog karaktera raste vjerojatnost prijelaza metala iz aktivnog u pasivno stanje. Pri koncentraciji c_1 točka presjecišta anodne i katodne krivulje je u području aktivnog otapanja metala (kod E_{kor1}) i brzina korozije metala je veća od brzine korozije metala u otopini bez inhibitora (kod E_{kor}). Na metalu koji se nalazi u otopini koja sadrži inhibitor koncentracije c_2 mogu se uspostaviti korozijski potencijali i u području aktivnog stanja i u području pasivnog stanja. Katodna krivulja siječe anodnu krivulju polarizacije u tri točke (multistacionarno područje). To je nestabilno stanje, pojavljuju se oscilacije između aktivnog i pasivnog stanja. U otopinama koje sadrže inhibitor koncentracija c_3 i c_4 metal se nalazi u stabilnom pasivnom stanju pri čemu brzina korozije ne ovisi o koncentraciji inhibitora, jednaka je za obje koncentracije (c_3 i c_4) [5].

Ovisnost brzine korozije o koncentraciji inhibitora u otopini ukazuje da se zaštita metala od korozije pri uporabi inhibitora može ostvariti samo pri onim koncentracijama inhibitora pri kojima je korozijski potencijal u području pasivnog stanja. Sama činjenica da mnogi anorganski spojevi s kisikom pomažu nastajanje oksidnog filma, a neki su od njih djelotvorni samo u prisutnosti kisika u otopini, sugerira povezanost djelotvornosti anodnih inhibitora s oksidirajućim svojstvima spoja.

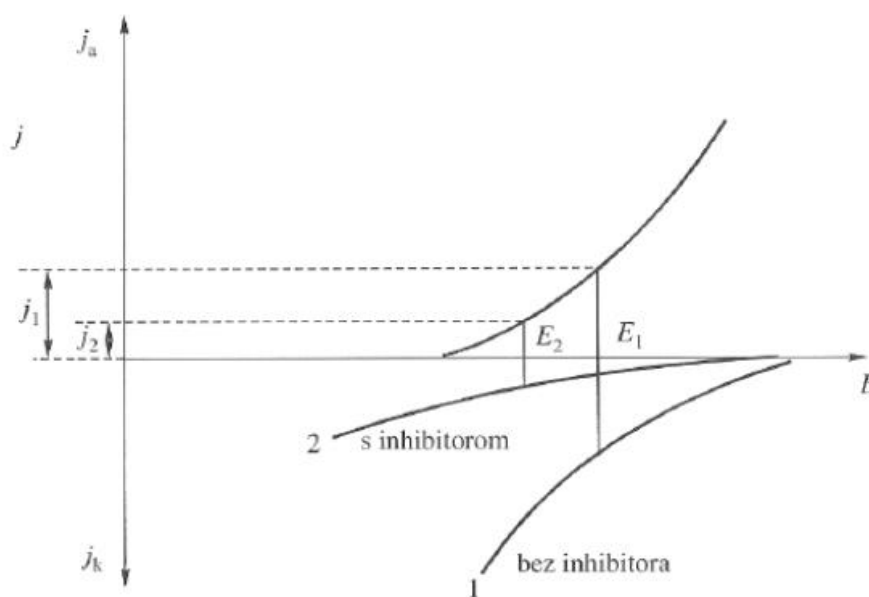
Sastav korozivne sredine također utječe na djelotvornost anodnog inhibitora. Prisutnost halogenih iona (klorida) i vodikovih iona otežava prijelaz metala u pasivno stanje. Povećanjem agresivnosti sredine povećava se gustoća struje pasiviranja, pa je potrebna veća koncentracija anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima nije moguće prevesti metal u pasivno stanje [5].

3.1.2. Katodni inhibitori

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [1].

Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina: usporenju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova metala. Katodni inhibitori inhibiraju razvoj vodika u kiselim otopinama ili redukciju kisika u neutralnim i lužnatim otopinama [5, 7].

Djelovanje soli teških metala kao katodnih inhibitora koji usporavaju redukciju vodikovih iona prikazano je na slici 6.



Slika 6. Djelovanje katodnih inhibitora na korozijski sustav [5]

U prisustvu katodnog inhibitora metal korodira uz razvijanje vodika s gustoćom struje j_2 koja je manja od j_1 . Međutim, postoji opasnost u primjeni ove metode zaštite od korozije jer adsorbirani vodikov atom koji je spriječen da se oslobodi kao plin, može difundirati u metalnu rešetku što povećava osjetljivost na pucanje (po granicama kristalita) tzv. vodikovu bolest ili vodikovu krhkost.

Katodni inhibitori uglavnom stvaraju vidljive filmove slične gelu koji su deblji od filmova anodnih inhibitora. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori su znatno manje djelotvorni u ekvivalentnim koncentracijama. Na primjer, katodni inhibitor 0,1 M ZnSO_4 smanjuje koroziju željeza približno 80 %, a anodni inhibitor Na_2CrO_4 (nažalost toksičan) potpuno inhibira već u koncentraciji od 0,001 M [5].

3.1.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi [1].

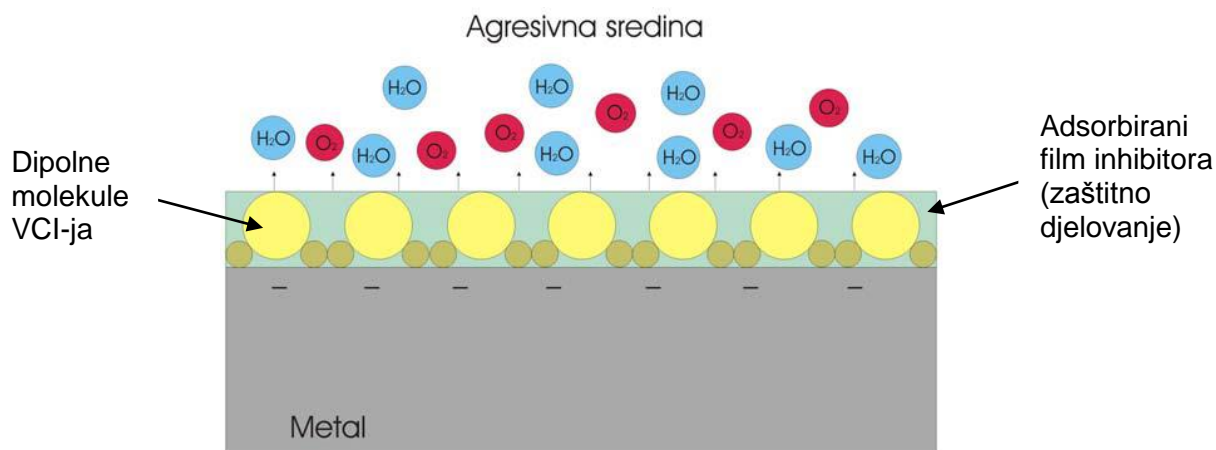
Djelotvornost mješovitih inhibitora ovisi o vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani, sastavu i strukturi organskog spoja, gustoći elektronskog naboja molekule, prirodi funkcionalnih grupa kao i veličini adsorbirane molekule. Strukturne promjene molekule inhibitora kao što su različiti položaji supstituenata u aromatskim heterocikličkim spojevima mogu utjecati na elektronsku gustoću i inhibitorsku sposobnost spojeva.

Organski inhibitori mijenjaju strukturu elektrokemijskog dvosloja i kinetiku elektrokemijskih reakcija, utječu na smanjenje anodnog otapanja metala, kao i na kinetiku katodne reakcije [5].

3.1.4. Hlapljivi inhibitori

Hlapljivi inhibitori prevladavaju među svim postojećim inhibitorima korozije. VCI (engl. *Volatile Corrosion Inhibitor*) je spoj koji ima sposobnost isparavati i kondenzirati na metalnu površinu kako bi ga zaštitio od napada korozije. Glavna prednost VCI-ja u usporedbi s konvencionalnim metodama kontrole korozije proizlazi iz njihova transporta u plinovitoj fazi, što im omogućuje da stignu do metalne površine bez potrebe da dovedu molekule VCI-ja u izravni kontakt s površinom [8].

Hlapljivi inhibitori korozije čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Isparavanjem, VCI-i putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal (slika 7.). Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu (-), a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. VCI-i se, npr. stavljaju u zaštitne omote za skladišno ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar takva omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije [9].



Slika 7. Mehanizam djelovanja hlapljivog inhibitora korozije [9]

VCI-i se mogu podijeliti u sljedeće kategorije [8]:

1. Međufazni inhibitori koji utječu na kemijske procese neposredno na dodiru metala i elektrolita.
2. Inhibitori membrane kod kojih je rezultat uzrokovan „poroznim, ali koherentnim polimolekularnim ili polimernim slojem koji prekriva površinu elektrode“. Ovo je poseban slučaj međufaznih inhibitora, ali s debljim slojevima.
3. Inhibitori sloja elektrolita koji mijenjaju procese unutar elektrolitnog sloja.

Nadalje, hlapljivi inhibitori se dijele i na primarne i sekundarne.

- Primarni inhibitori su dodani u sastav u aktivnom obliku, tj. inhibitorski stehiometrijski sastavi se ne mijenjaju.
- Sekundarni inhibitori su generirani na sučelje tijekom reakcije elektrode.

Svojstva VCI-ja [10]:

- Visoka otpornost adsorbiranoga zaštitnog sloja na koroziju.

Organski spojevi velike molekularne težine, koji snažno prijanjaju uz metalne površine, stvaraju zaštitni sloj koji štiti metal od uzročnika korozije (atmosfera, H_2S , kiseline, lužine, soli, itd.).

Upijajući zaštitni sloj fizički štiti metalnu površinu i sprječava dodir fluida i metala. Usto zaštitni sloj inhibitora priječi ione da migriraju s površine metala u otopinu. Zaštitni sloj se zadržava i štiti kod niskih pH-vrijednosti.

- Dobra otpornost na temperaturu.

Svi inhibitori korozije pokazuju dobru toplinsku stabilnost pri temperaturama do 300 °C. Neki organski spojevi pri tim temperaturama neće imati dobra svojstva inhibicije, ali ih je potrebno staviti u područje visokih temperatura da bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja tijekom tehnološkog procesa i tada djelovao zaštitno.

VCI-i su tržišno dostupni u različitim oblicima, tj. u tekućinama, prahu, vrećicama, tabletama i emiterima. Neki VCI oblici su ukratko sažeti ispod:

VCI prašci (slika 8.): Prašci su najjeftiniji oblici VCI-ja među postojećim oblicima. Praškasti oblici VCI-ja se lako prenose. Nedostatak nekih VCI prašaka je taj da su zapaljivi, a primjena zapaljivog praha u zraku tijekom korištenja može biti eksplozivna. Dok pare koje sprječavaju koroziju mogu biti neotrovne, prašci mogu biti otrovni kada se udišu u obliku prašine. Poteškoće se također javljaju prilikom uklanjanja prašine VCI-ja nakon upotrebe.

VCI tablete (slika 9.): VCI tablete se rade kompresijom VCI praha zajedno s polimernim veznim materijalom. Korištenje polimernog veziva daje čvrstoću i oblikuje tanku stjenku matrice u tableti kako bi se reguliralo isparavanje hlapljivog inhibitora korozije. Za razliku od praha, tablete ne stvaraju nikakvu prašinu te se mogu lako ukloniti nakon korištenja.

VCI plastični film i VCI papir (slika 10.): Postoje dva tipa impregniranog umatanja koja se najčešće koriste; celulozni papir i poliesterska plastika. Ovi VCI-i koji sadrže plastiku i/ili papir obično se koriste za umatanje metalnih dijelova tijekom skladištenja i transporta. VCI-impregnirani polimerni materijali su ekonomični u fizikalnim i kemijskim parametrima; filmovi modificirani VCI-ima sposobni su zadržati ključne karakteristike. Ova metoda primjene VCI-ja je stoga obećavajući tip procesa inhibicije korozije u industriji ambalaže.

VCI pjenasti jastučići (slika 11.): Veliki je izbor VCI pjenastih jastučića tržišno na raspolaganju. Pjenasti jastučić obično se sastoji od poliuretana i polietilena impregniranih s VCI-om. Ovi jastučići obično prijanjaju na unutarnju površinu kontejnera. Međutim, oni su samo učinkoviti na određeni period vremena te se koriste za male metalne dijelove.

VCI premazi (slika 12.): Ova metoda upotrebe uključuje ugrađivanje VCI-ja u premaze. Metoda se koristi za zaštitu dijelova koji su predugi da bi ih se umotalo ili stavilo u kutiju, poput vozila. VCI boje su obično lakovi koji se suše kako bi formirali čisti film debljine otprilike 5 µm na ciljanoj metalnoj površini.

Tržišno dostupni VCI-i razlikuju se u pogledaju isparljivosti i pH vrijednosti vodenih otopina. Svim VCI-ima, unatoč njihovim različitim oblicima, namjera je omogućiti zaštitu od atmosferske korozije u zatvorenim okruženjima [8].



Slika 8. VCI prah (lijevo); VCI prah u obliku emitera (desno) [11]



Slika 9. VCI tablete [12]



Slika 10. VCI plastična folija (lijevo) i VCI papir (desno) [11]



Slika 11. VCI pjenasti jastučići [13]



Slika 12. VCI premaz u spreju [12]

3.2. Optimalna koncentracija inhibitora

Točno određivanje optimalne koncentracije inhibitora je vrlo značajno jer, kao što je već navedeno, svaka koncentracija inhibitora nije djelotvorna. Često može prevelika ili premala koncentracija inhibitora djelovati aktivirajuće na koroziju metala i postići suprotan učinak od željenog. Da bi bio djelotvoran, inhibitor mora biti ne samo sposoban inhibirati koroziju nego i biti prisutan u odgovarajućoj količini na površini metala. Neki inhibitori, prisutni u nedovoljnoj koncentraciji, samo mijenjaju raspodjelu korozije, ali ne i intenzitet. To može biti opasno jer na taj način opća korozija može postati lokaliziranom. Stoga je značajno za svaki pojedinačni sustav odrediti koncentraciju inhibitora koja sigurno štiti od korozije. S druge strane, zbog ekonomskih i ekoloških razloga treba izbjegavati suvišnu potrošnju inhibitora [5].

Langmuirove, Frumkinove, Freundlichove i Temkinove izoterme primjenjuju se za prikazivanje eksperimentalne ovisnosti adsorpcije o koncentraciji organskih spojeva na metalnoj površini. Prekrivenost metalne površine Θ adsorbiranim inhibitorom izražava se odnosom brzine korozije metala u otopini s inhibitorom i bez njega [5]:

$$\Theta = \frac{k_0 - k_i}{k_i} \quad (1)$$

Θ - prekrivenost površine metala inhibitorima

k_0 - brzina korozije u sustavu bez inhibitora

k_i - brzina korozije u sustavu s inhibitorom.

Ovisnost prekrivenosti metalne površine Θ o koncentraciji prisutnog inhibitora najčešće se prikazuje prema Frumkinovoj izotermi:

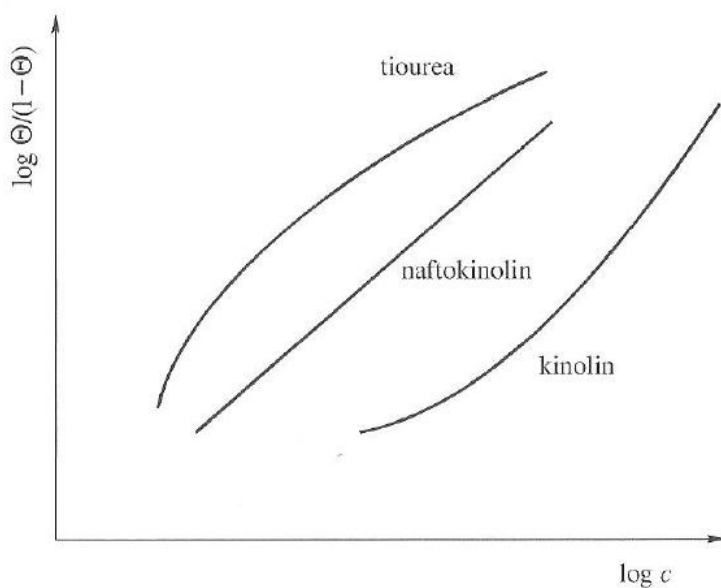
$$\frac{\Theta}{1-\Theta} \exp[f(\Theta)] = K \cdot c \quad (2)$$

c – koncentracija inhibitora

K – ravnotežna konstanta reakcije adsorpcije

f – parametar koji se odnosi na promjenu adsorpcijske izoterme s prekrivenosti metalne površine (Θ).

Izraz $\Theta/(1 - \Theta)$ je stupanj prekrivenosti površine. Slika 13. prikazuje ovisnost logaritma stupnja prekrivenosti površine željeza o logaritmu koncentracija raznih inhibitora gdje se vidi da je ta ovisnost linearna jedino u slučaju naftokinolina, što znači da proces inhibicije naftokinolina slijedi Frumkinovu izotermu. Procesi inhibiranja tioureom i kinolinom slijede neku drugu izotermu (Langmuirovu, Freundlichovu ili Temikovu) [5].



Slika 13. Ovisnost prekrivenosti površine o logaritmu koncentracije inhibitora [5]

3.3. Djelotvornost inhibitora

Uspješnost inhibicije izražava se faktorom usporenja (retardacije) f_u definiranim kao:

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i} \quad (3)$$

odnosno stupnjem inhibicije η_i jednakim

$$\eta_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdje je $(v_{kor})_{ni}$ brzina korozije u neinhibiranom mediju, a $(v_{kor})_i$ brzina korozije u inhibiranom mediju. Iz ekonomskih razloga je vrlo važno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Obično se traži da η_i bude 80 – 98 %, što odgovara f_u između 5 i 50, tj. inhibitor toliko puta usporava proces korozije. Optimalno područje koncentracije inhibitora ovisi o mnogim čimbenicima, među kojima treba spomenuti vrstu materijala, sastav i koncentraciju elektrolita, njegovu pH-vrijednosti i temperaturu kao i vrstu inhibitora [3].

Vrlo je raširena primjena inhibitorskih smjesa, i to najčešće kombinacija katodnih i anodnih inhibitora, jer dva pa i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. Sinergijsko djelovanje manifestira se pojavom povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora. Postiže se jači zaštitni učinak nego u odvojenoj uporabi pojedinog inhibitora uz jednaku zbirnu koncentraciju [3, 5].

3.4. Mehanizam inhibiranja korozije

Inhibiranje korozije ne može se objasniti jedinstvenim mehanizmom zbog mnoštva varijabli koje utječu na inhibiranje različitih metala u različitim okolinama i s različitim spojevima. Inhibirajuće djelovanje nastoji se racionalizirati odvojenim promatranjem pojedinih situacija u kojima je [5]:

- metalna površina bez oksida, obično povezana s kiselim medijem i
- metalna površina prekrivena oksidima, hidroksidima ili solima, obično u neutralnim sredinama.

3.4.1. Metalna površina bez oksida

Uranjanjem metala u kiseli medij stvara se potencijalna razlika između metala i kiseline. Taj skok potencijala koji je trenutačan ($1 - 0,001$ s), ima kod neplemenitih metala za posljedicu prijelaz metalnih iona u otopinu. Dakle, prevladava tendencija izlaženja metalnih iona iz metalne rešetke i kao posljedicu nabijanje metala negativnim nabojem. Pozitivni ioni koji su pritom prešli u otopinu tvore prema elektrostatičkim zakonima dvosloj metal – kiselina.

U odsutnosti bilo kakvog prethodnog filma na površini metala, inhibitor može djelovati samo ako se najprije adsorbira na metalnoj površini i zatim djeluje na anodnu ili katodnu reakciju ili obadvije reakcije istodobno.

Na adsorpciju inhibitora utječu: naboj površine, funkcionalna grupa, i struktura inhibitora, međusobno djelovanje adsorbiranih čestica i veličina adsorbirane molekule [5].

3.4.2. Metalna površina prekrivena oksidima

Na površini metala se na zraku obično stvara oksidni film i prije izlaganja nekoj vodenoj sredini koja će djelovati agresivno ili inhibirajuće, ovisno o sastavu otopine kao i o stupnju oštećenja početnog filma u reakciji sa sastojcima otopine. Inhibitori koji djeluju u otopinama kiselina često puta ne djeluju u neutralnim otopinama zbog razlike u mehanizmima korozijskih procesa. Korozijski procesi metala u neutralnim otopinama rezultiraju nastajanjem teško topivih korozijskih produkata kao što su oksidi i hidroksidi.

Mehanizam inhibirajućeg djelovanja uključuje:

- stabiliziranje pasivnog oksidnog filma smanjenjem njegove brzine otapanja
- obnavljanje oksidnog filma stvaranjem netopljivih površinskih spojeva koji uzrokuju začepljenje pora.

Inhibirajući ion može u nekim slučajevima djelovati kao pufer i sprječavati smanjenje pH vrijednosti u porama ili olakšati taloženje netopljive komponente [5].

3.5. Primjena hlapljivih inhibitora korozije

Primjena inhibitora se afirmirala na mnogim tehničkim područjima, gdje se druge metode zaštite od korozije (npr. prevlačenje) nisu pokazale uspješnim. Oni se koriste u sustavima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobivanju i preradi nafte i plina, u kemijskoj industriji, pri hlađenju i podmazivanju tijekom obrade rezanjem, pri kiselinskom nagrivanju metalnih predmeta, za zaštitu čelične armature u betonu itd., čime se postižu značajne uštede i omogućuje kvalitetniji rad. Inhibitori služe i za sprječavanje pukotina zbog napetostne korozije, vodikove bolesti metala i korozijskog umora, a naročito su prikladni za zaštitu od korozije unutrašnjosti cijevi (slika 14.) i drugih šupljih predmeta u vrijeme njihova rada ili skladištenja [9].



Slika 14. Privremena zaštita unutrašnjosti cijevi praškastim inhibitorima korozije [9]

Preporuke za dane formulacije i primjene mogu varirati ne samo ovisno o sastavu specifične opreme koju treba zaštititi, već ovisno i o očekivanim uvjetima skladištenja. Obično se VCI-i izdaju kao prašci, sprejevi te kao impregnirani papiri i pjene. Uklanjanje nekih vodotopivih aditiva, na primjer, natrijev nitrit, može biti postignuto uranjanjem, ili prskanjem vodene otopine ili vodene otopine glicerola nakon čega slijedi sušenje. Takve tehnike se koriste za pasivaciju željeznih metala. Slično, zaštita bakrenih legura postiže se uranjanjem u toplu, vodenu otopinu benzotriazola. Obično se tehnike primjene VCI-ja sastoje od uklanjanja inhibitora iz alkoholne otopine, aspiracije zasićenog inhibitora zrakom preko objekta kojeg treba zaštititi, ili umatanjem metala u papir koji je obrađen inhibitorom.

Postupak s hlapljivim inhibitorima korozije također obično dozvoljava zaštitu unutarnjih dijelova motora od korozije (slika 15.) [8].



Slika 15. Privremena zaštita dijela motora VCI plastičnom vrećicom [12]

Prednosti primjene VCI inhibitora [9]:

- stvaranje monomolekularnoga inhibirajućeg sloja koji štiti i nedostupne površine
- ukoliko je VCI-sloj poremećen mehanički ili otvaranjem zatvorenog prostora, sloj se kontinuirano obnavlja hlapljenjem
- potrebna je mala ili nikakva priprema površine
- sprječava daljnju koroziju obojenih površina
- jednostavan za primjenu
- VCI-sloj nije potrebno ukloniti prije obrade ili upotrebe
- ukoliko je potrebno, lako se uklanja ispuhivanjem ili ispiranjem
- VCI-sloj ne utječe negativno na rad mehaničkih komponenti
- ne sadrže silikone, fosfate, nitrite ni teške metale.

3.5.1. Zaštita od atmosferske korozije

Pojedinačne i zajedničke aktivnosti vlage, kisika i ranih korozivnih plinova vode do teških oštećenja ako je ostavljeno neprovjereno. Kako nema granice dostupnosti kisika u otvorenoj atmosferi, atmosferska korozija metala većinom je kontrolirana vlagom. Međutim, agresivni plinovi kao što su vodikov sulfid, sumporni dioksid te ioni poput klorida kontroliraju napad metala na industrijskim područjima i morskim okolinama. Postoji nekoliko načina sprječavanja atmosferske korozije. Dok su metode kao što su korištenje inertne atmosfere, odvlaživanja ili premaza dobre u nekim primjenama, možda nisu prikladne u drugim situacijama zbog troška i praktičnosti. Zbog njihove isparljivosti pri okolnoj temperaturi, VCI-ski spojevi mogu se ekonomično koristiti samo u zatvorenim prostorima. Oni mogu lako dosegnuti nedostupne pukotine u metalnim strukturama. Zaštitne pare se šire u zatvorenom prostoru dok nije postignuta ravnoteža, a ta ravnoteža je određena parcijalnim tlakom para VCI spoja. Korištenje VCI-ja je vrsta privremene zaštite koja je dizajnirana za sprječavanje korozije metalnih površina opreme tijekom transporta i skladištenja [8].

U hrvatskim brodogradilištima inhibitori korozije se primjenjuju za zaštitu unutrašnjosti lista (slika 16.) i roga kormila, u koje se na 1 m³ upuhuje 500 g Cortec-ovog VCI-309 hlapljivog inhibitora i postiže zaštita od korozije u trajanju od 3 godine. Upuhivanje inhibitora traje do trenutka kada na drugoj strani lista kormila VCI prah kroz otvor ne počne izlaziti van. Tada se taj dio zatvara i prelazi na drugi otvor. Na taj način se osigurava da je inhibitor ispunio čitav predviđeni prostor [9].



Slika 16. Primjena inhibitora korozije za zaštitu unutrašnjosti lista kormila [14]

3.5.2. *Zaštita elektronike*

Hlapljivi inhibitori korozije uspješno štite električne i elektronske komponente tijekom proizvodnje, montaže, skladištenja, transporta i primjene. Štite važne komponente u rasklopnim i osiguračkim kutijama, komunikacijskim i pomorskim uređajima, radio i računalnim uređajima, električkim upravljačkim sklopovima, tiskanim pločama, kontaktima, motorima i generatorima [10]. Osnovna prednost primjene inhibitora pred drugim metodama zaštite je vrlo jednostavna montaža, konstantnost električnih i mehaničkih svojstava te samoobnavljanje zaštitnog djelovanja tijekom eksploatacije ili mirovanja navedenih elemenata. Na slici 17. prikazana je metoda primjene inhibitora za zaštitu metalnih dijelova u upravljačkim kutijama [9].



Slika 17. Primjena inhibitora za zaštitu metalnih dijelova u upravljačkim kutijama [14]

3.5.3. *Zaštita prilikom skladištenja*

Korištenje hlapljivih inhibitora korozije je jedan od najučinkovitijih i najpogodnijih metoda sprječavanja korozije metalnih predmeta i opreme tijekom skladištenja i transporta. Zbog visokog tlaka para VCI-ja, sposobni su seliti se od izvora do metalne površine u zatvorenom prostoru. Unutarnje skladištenje police na period do jedne godine zahtjeva samo pravilnu primjenu voštanog papira ili omota, ali za namjeravano skladištenje na 3-5 godina zahtjeva se zatvaranje u metalne kontejnere. Materijali za pakiranje na bazi polimera također se koriste u svrhu zaštite metalne opreme tijekom transporta i skladištenja protiv atmosferske korozije. Ova privremena korozijska zaštita postignuta je ugradnjom hlapljivog inhibitora korozije u polimerni film, čime pakiranje materijala funkcionira kao izvor VCI-ja [8].

3.4.4. *Zaštita oružja i vojne opreme*

Veliku primjenu inhibitori su našli u skladištenju oružja i vojne opreme, njihovom se uporabom u tu svrhu postigla kvalitetnija zaštita i trenutačna spremnost takve opreme za uporabu. Prostori u kojima se skladišti oružje i oprema često se nalaze pod zemljom ili u šumi gdje je temperatura i relativna vlažnost izrazito nepogodna za materijal. Zbog tih je razloga zaštita od korozije nužna kako bi se osigurala funkcionalnost opreme i izbjegli troškovi popravaka. Pješačko oružje se očisti i zapakira u vrećice u koje su u postupku proizvodnje impregnirani hlapljivi inhibitori korozije. Tako zapakirano oružje skladišti se u sanducima u koje se dodatno postavljaju emiteri inhibitora koji u slučaju oštećenja vrećice štite opremu od korozije [3].

Inhibitori korozije primjenjuju se i za dugoročnu konzervaciju topničkog oružja, oklopnih vozila, pričuvnih motora za oklopna vozila te za zaštitu borbenih letjelica i plovila. Slika 18. prikazuje primjenu folije s hlapljivim inhibitorima korozije za zaštitu borbene letjelice i konzervaciju pješačkog naoružanja [9].



Slika 18. Primjena inhibitora korozije za zaštitu borbenih letjelica (lijevo) i pješačkog naoružanja (desno) [14]

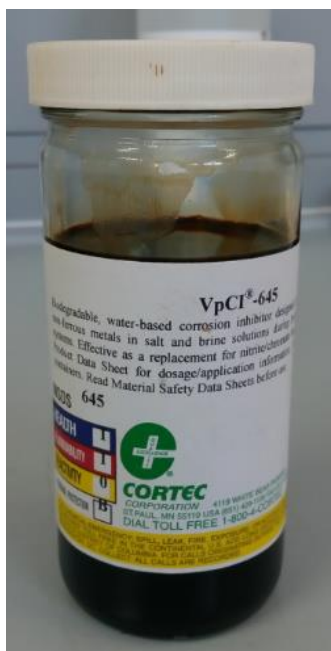
4. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio završnog rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Cilj ispitivanja je elektrokemijskom metodom kvazi-potenciostatske polarizacije, tj. metodom Tafelove ekstrapolacije ispitati djelotvornost hlapljivog inhibitora korozije VpCI-645 u 3,5 % otopini NaCl u zaštiti ugljičnog (nelegiranog) čelika S235JRG2 i nehrđajućeg čelika AISI 304 L površine 1 cm². Potrebno je odrediti faktor usporenja i stupanj inhibicije inhibitora za zaštitu oba čelika. Ispitivanje je provedeno s različitim koncentracijama mješovitog hlapljivog inhibitora (od 1 %, 0,5 % i 0,1 %) te jedno ispitivanje bez inhibitora kako bi se usporedili rezultati s onima od ispitivanja s prisustvom inhibitora. Sva ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi.

Elektrokemijske metode ispitivanja služe u prvome redu za proučavanje mehanizma korozije i zaštite metala izloženih elektrolitima. Postoji također mogućnost elektrokemijskog istraživanja procesa korozije metala u vlažnoj atmosferi. U novije vrijeme proširena je primjena elektrokemijskih metoda i na tehnička ispitivanja korozije, osobito u kombinaciji s ostalim postupcima.

Usprkos naglom razvoju elektrokemijskih metoda ispitivanja, one još imaju niz nedostataka, i to prije svega u pogledu nejednoznačnosti tumačenja i nepouzdanosti dobivenih rezultata pa se upravo zato obično kombiniraju s drugim metodama. Prednosti su elektrokemijskih postupaka brzina mjerenja i mogućnost određivanja mehanizma procesa korozije [2].

Hlapljivi inhibitor VpCI-645, koji je korišten tijekom ispitivanja, jedinstvena je, koncentrirana tekućina tamno smeđe boje (slika 19.) namijenjena za zaštitu ugljičnih i obojenih metala od korozivnih otopina koje sadrže kloride. Proizvod je namijenjen za zaštitu od korozije u slatkoj vodi, slanoj vodi, slojnim vodama iz bušotina i drugih izrazito korozivnih otopina koje sadrže otopljene halogene. Kao koncentrat, vrlo je djelotvoran pri malim doziranjima i to za tretiranje različitih voda, kao što su vode u brodskim sustavima i procesne vode bilo slatka ili morska slana voda. VpCI-645 adekvatna je zamjena za inhibitore na bazi nitrita i kromata te za vezivanje kisika na bazi hidrazina. Budući da je siguran za okolinu, VpCI-645 pomaže pri rješavanju problema odlaganja, osobito za velike količine vode [11].



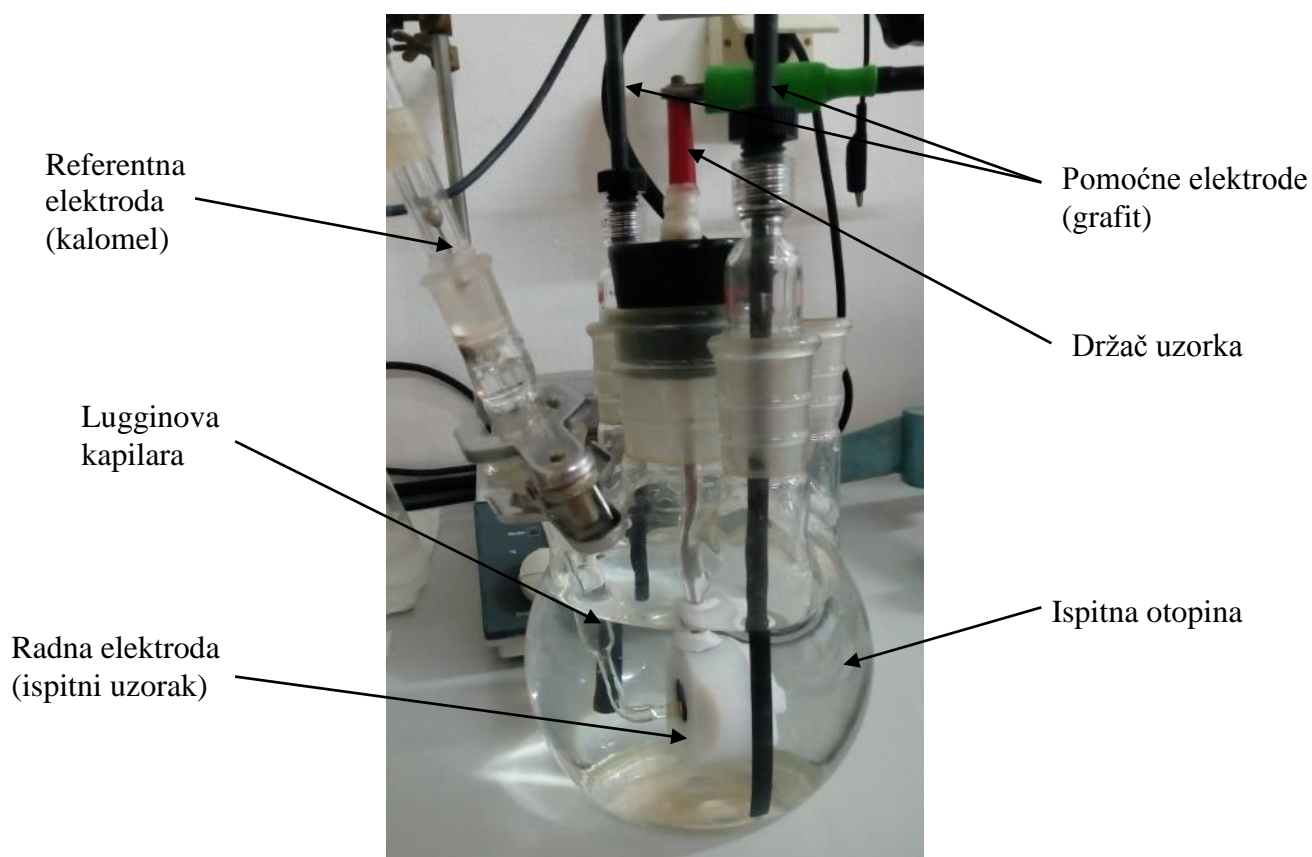
Slika 19. Hlapljivi inhibitor VpCI-645

4.1. Pripremanje uzoraka i ispitivanje bez prisustva inhibitora

Elektrokemijska mjerenja uzoraka od ugljičnog i nehrđajućeg čelika izvode se u staklenom reaktoru s tri elektrode: radne elektrode (ispitni uzorak), referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda, standardnog potencijala 0,242 V prema vodikovoj elektrodi) te pomoćne elektrode (grafit; služi za zatvaranje strujnog kruga), a mjerenje se vrši pomoću uređaja Potenciostat/Galvanostat model 273A i programa SoftCorr III. Na slici 20. prikazan je potenciostat sa staklenim reaktorom i elektrodama, a na slici 21. detaljniji prikaz staklenog reaktora s elektrodama, tj. ispitne ćelije.



Slika 20. Potenciostat i ispitna ćelija



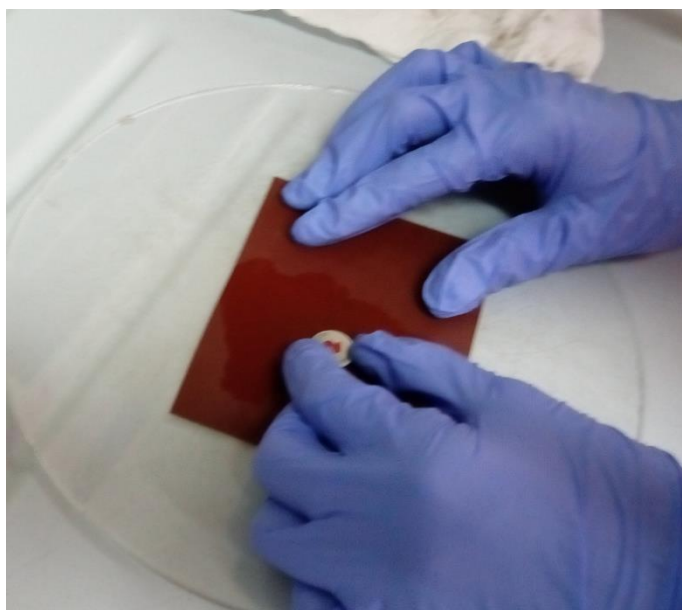
Slika 21. Ispitna ćelija s uronjenim uzorkom u 3,5 % otopini NaCl

Prije nego što se počne s ispitivanjem, uzorke je potrebno pripremiti.

Oprema koja se pritom koristi je sljedeća:

- lateks rukavice
- papirnati ručnici
- brusni papir (320-600)
- destilirana voda
- etanol.

Uzorci se pripremaju brušenjem na brusnom papiru granulacije 320, a zatim poliraju na brusnom papiru granulacije 600 (slika 22.). Nakon brušenja, uzorci se ispiru prvo destiliranom vodom, a onda etalomom te se suše papirnatim ručnicima koji ne ostavljaju trag. Tijekom cijelog postupka potrebno je koristiti lateks rukavice kako se površina ne bi kontaminirala masnoćom i prljavštinom. Potrebno je napomenuti kako se uzorci ne pripremaju u isto vrijeme, već svaki zasebno neposredno prije početka njegova ispitivanja budući da se ispitivanja oba uzorka ne odvijaju istovremeno.

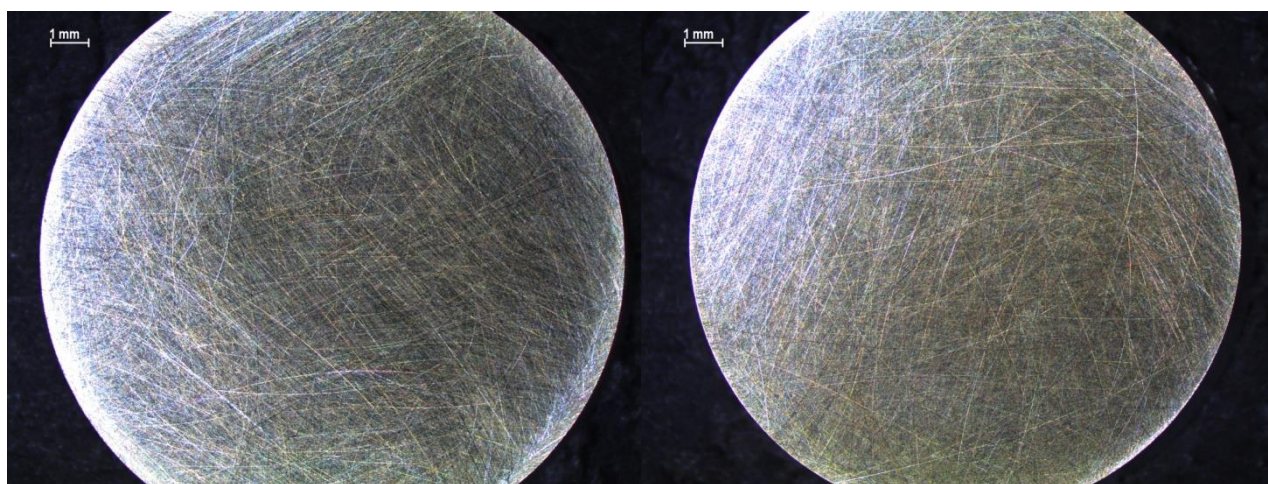


Slika 22. Poliranje uzorka na brusnom papiru granulacije 600

Nakon što su uzorci potpuno osušeni, analizirana je njihova površina prije početka ispitivanja pomoću stereomikroskopa model Leica MZ6 te programa Leica Application (slika 23.). Na slici 24. prikazane su snimke uzorka ugljičnog čelika, odnosno nehrđajućeg čelika AISI 304 L nakon mehaničke obrade brušenja.

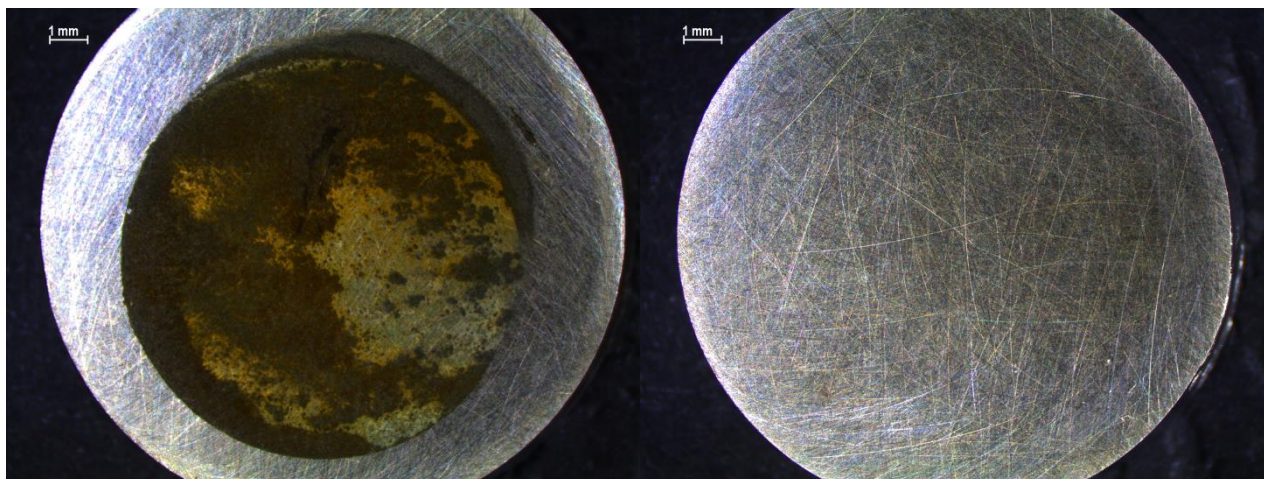


Slika 23. Stereomikroskop model Leica MZ6 sa snimkom uzorka u Leica Application programu



Slika 24. Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) prije ispitivanja

Nakon što su uzete snimke uzoraka, kreće se s prvim ispitivanjem. Ispitivanje se provodi u 3,5 % otopini NaCl (bez prisustva inhibitora) čime se želi postići simulacija morske vode. Ispitni uzorak uronjen u 3,5 % otopini NaCl prikazan je već prethodno na slici 21. Nakon završetka elektrokemijskog ispitivanja koje ukupno traje otprilike 90 minuta, uzorci se vade iz elektrolita te je ponovo analizirana njihova površina. Stereomikroskopske snimke površina uzoraka prikazane su na slici 25.

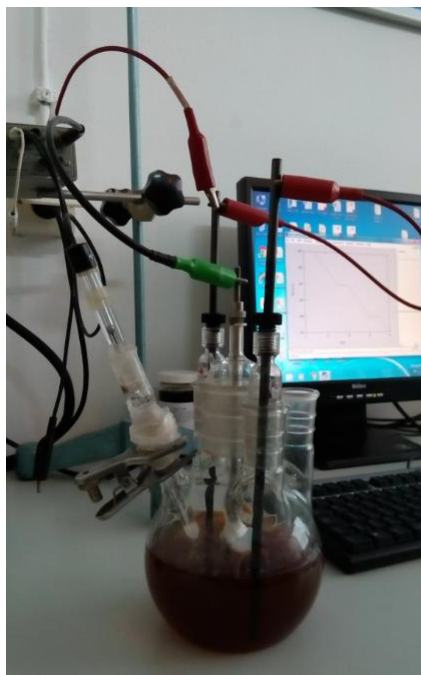


Slika 25. Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) nakon ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl

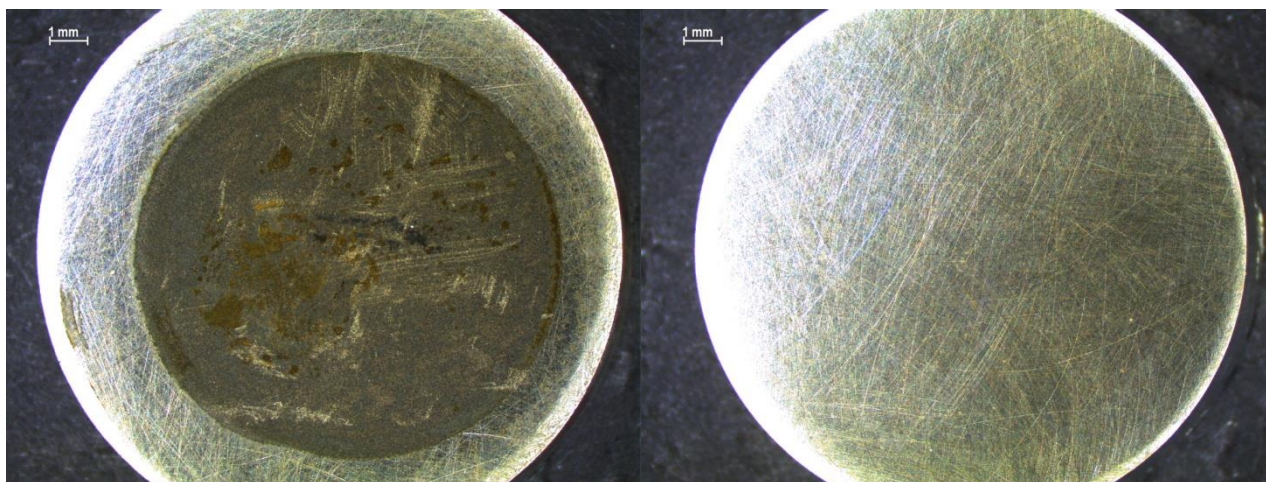
Na uzorku od ugljičnog čelika sa slike 25. jasno su vidljivi znakovi korozije, dok su na uzorku od nehrđajućeg čelika jedva zamjetni što je u skladu s očekivanim ponašanjem tih čelika u morskoj vodi.

4.2. Ispitivanje uzoraka s prisustvom inhibitora

Nakon prvog ispitivanja i analiziranja njihovih površina, uzorke je potrebno ponovo pobrusiti te isprati destiliranom vodom pa etanolom i tako prije svakog novog ispitivanja. Elektrokemijsko ispitivanje provedeno je u 3,5 % otopini NaCl s hlapljivim inhibitorom VpCI-645 u koncentraciji od 1 % (slika 26.). Nakon ispitivanja, uzorci su ponovo analizirani stereomikroskopom (slika 27.). Postupak je isti za sljedeća mjerenja koja se provode u 3,5 % otopini NaCl s inhibitorom 0,5 %, odnosno 0,1 % koncentracije.



Slika 26. Ispitni uzorak u 3,5 % otopini NaCl s inhibitorom koncentracije 1 %



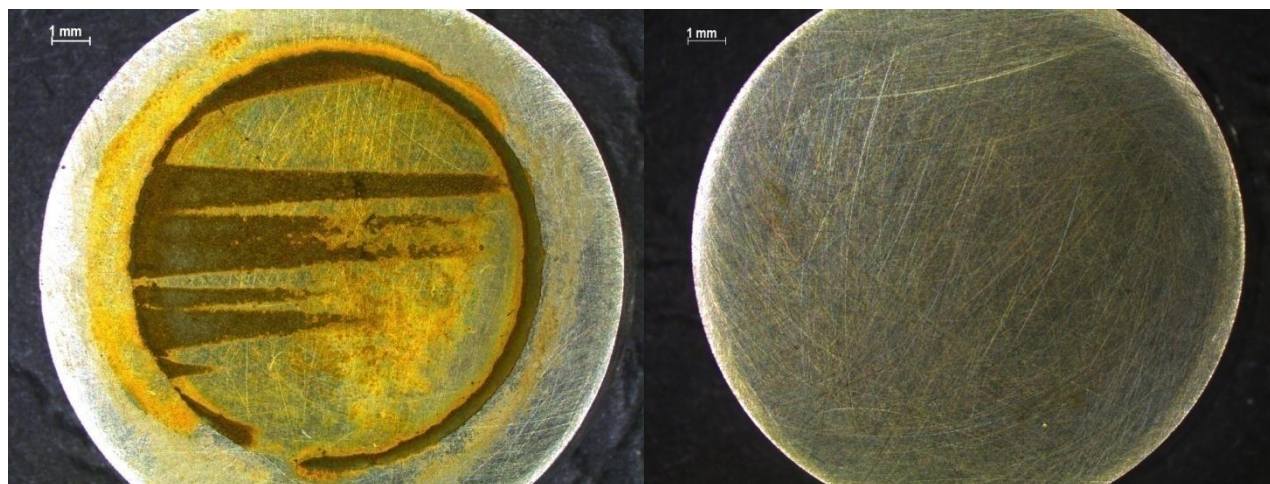
Slika 27. Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) nakon ispitivanja u ispitnoj otopini s inhibitorom koncentracije 1 %

Na slici 27. vidljivo je kako je na uzorak od ugljičnog čelika cijelom površinom istaložen zaštitni sloj koji tvori inhibitor, a na uzorku od nehrđajućeg čelika nisu vidljivi ni znaci korozije ni zaštitnog filma.

Na slikama 28. i 30. prikazan je ispitni uzorak uronjen u 3,5 % otopini NaCl s inhibitorom koncentracije 0,5 %, odnosno 0,1 %. Izgled površina uzoraka nakon oba ispitivanja prikazan je na slikama 29. i 31.



Slika 28. Ispitni uzorak u 3,5 % otopini NaCl s inhibitorom koncentracije 0,5 %

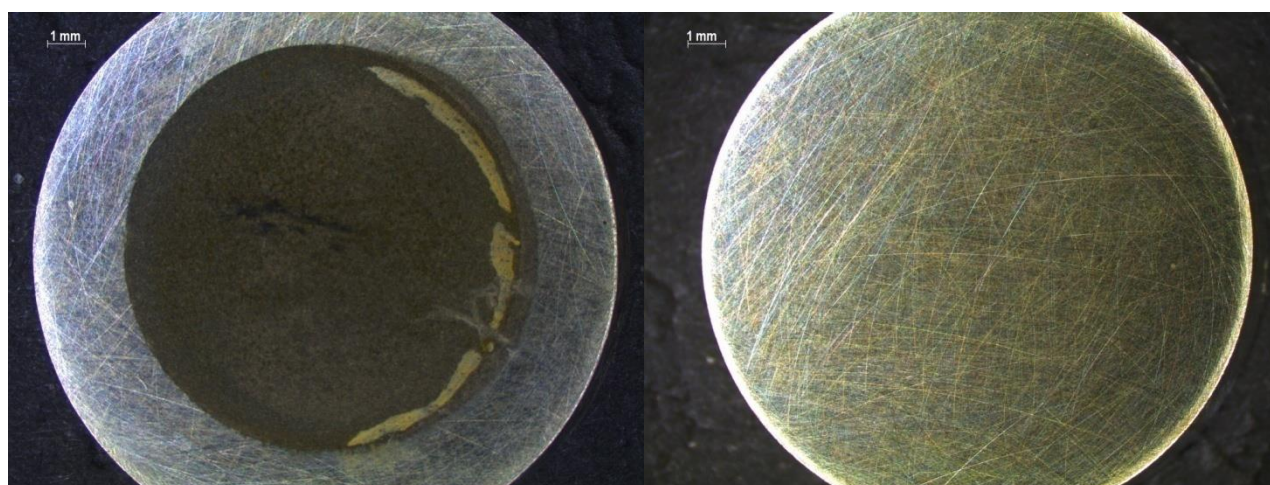


Slika 29. Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) nakon ispitivanja u ispitnoj otopini s inhibitorom koncentracije 0,5 %

Zaštitni sloj ne prekriva u potpunosti uzorak od ugljičnog čelika sa slike 29., već samo djelomično. Većinom je prekriven tankim zaštitnim filmom čiji se tragovi vide i na uzorku od nehrđajućeg čelika sa slike 29.



Slika 30. Ispitni uzorak u 3,5 % otopini NaCl s inhibitorom koncentracije 0,1 %



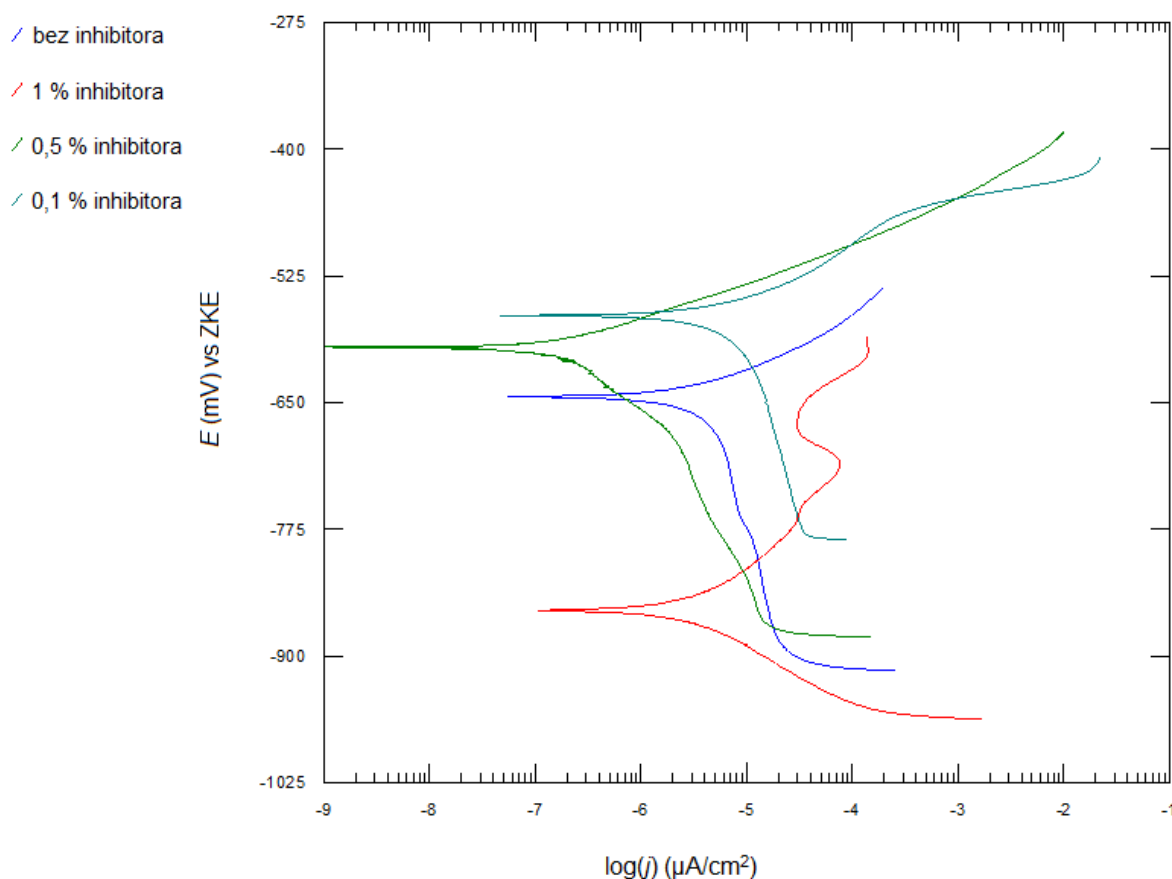
Slika 31. Izgled površine uzorka ugljičnog (lijevo) i nehrđajućeg čelika (desno) nakon ispitivanja u ispitnoj otopini s inhibitorom koncentracije 0,1 %

Površina uzorka od ugljičnog čelika za slike 31. potpuno je pokrivena zaštitnim slojem, dok to na uzorku od nehrđajućeg čelika nije vidljivo.

4.3. Rezultati mjerenja

Pomoću programa SoftCorr III obrađeni su podaci mjerenja- parametri opće korozije. Prvo mjerenje obuhvaća praćenje promjene stacionarnog ili korozijskog potencijala u vremenu sve do postizanja konstantne vrijednosti potencijala E_{kor} . Nakon toga je metodom linearne polarizacije od -20 mV katodne polarizacije do +20 mV anodne polarizacije, uz brzinu polarizacije od 0,166 mV/s, određena polarizacijska vrijednost otpora (R_p). Nakon metode linearne polarizacije provedena je metoda Tafelove ekstrapolacije snimanjem polarizacijskih krivulja u području ± 250 mV od korozijskog potencijala brzinom polarizacije 0,1666 mV/s. Primjenom Tafelove metode određeni su sljedeći parametri: gustoća korozijske struje (j_{kor}), nagibi anodnog i katodnog pravca (β_A i β_K) i brzina korozije (v_{kor}).

Na slici 32. prikazane su Tafelove krivulje u 3,5 % otopini NaCl sa i bez dodatka inhibitora VpCI-645 u zaštiti ugljičnog čelika.



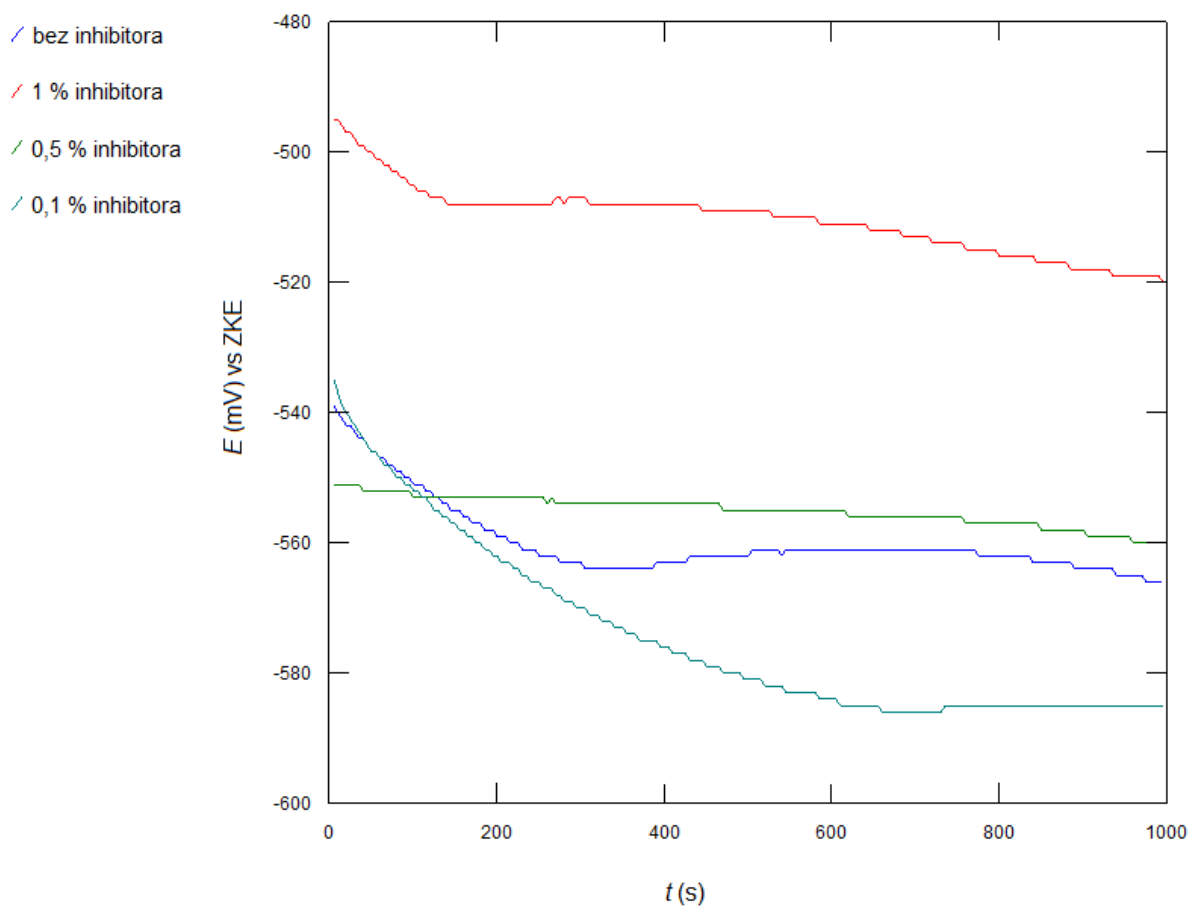
Slika 32. Tafelove krivulje za ugljični čelik u ispitnoj otopini bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama

Rezultati provedenih ispitivanja parametara opće korozije na uzorku od ugljičnog čelika u 3,5 % otopini NaCl sa i bez inhibitora prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Korozijski parametri uzorka od ugljičnog čelika u 3,5 % otopini NaCl pri različitim koncentracijama inhibitora

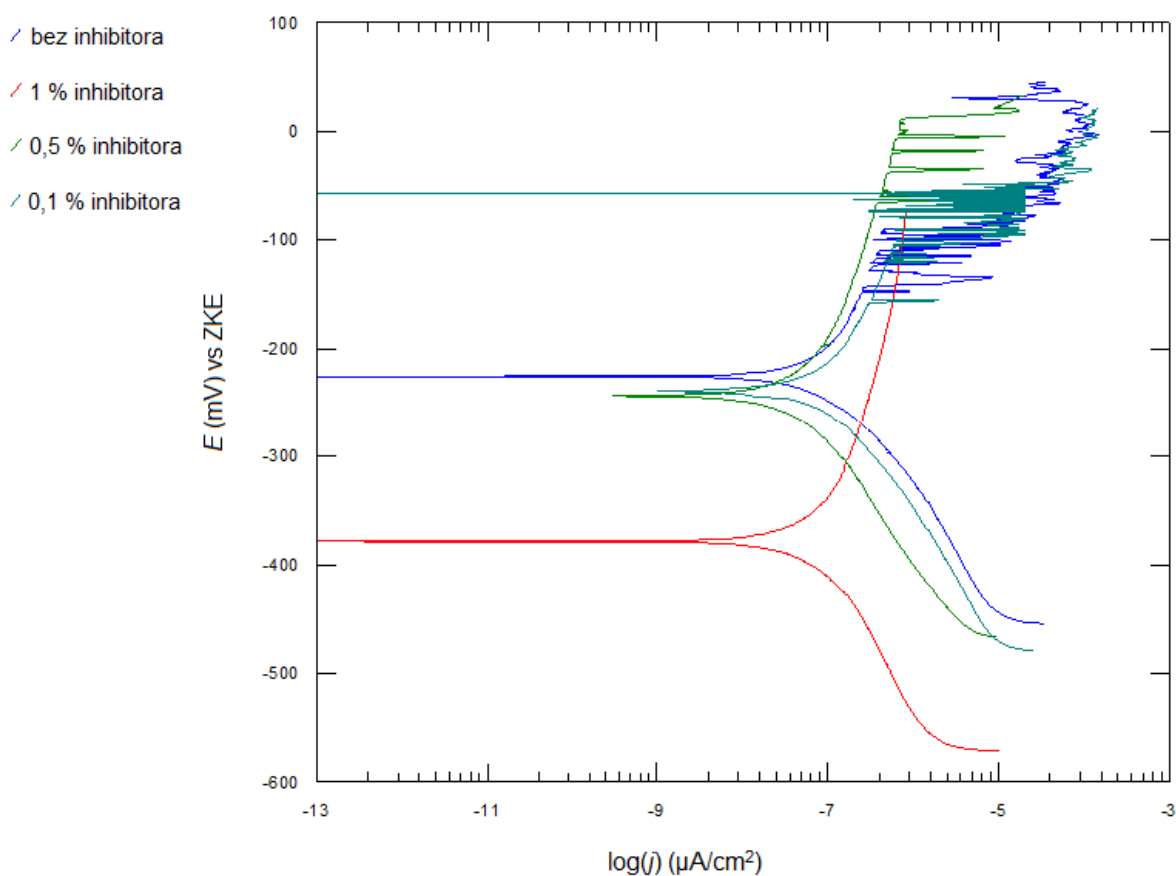
Uzorak	Koncentracija inhibitora VpCI-645	E_{kor} [mV]	R_p [Ω/cm^2]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	β_A [V/dek]	β_K [V/dek]	v_{kor} [mm/god]
ugljični čelik	0 %	-566	2,222	6,345	0,0736	0,5896	0,0737
	1 %	-520	0,024	4,057	0,0969	0,0740	0,0471
	0,5 %	-560	8,177	0,205	0,0381	0,0907	0,0024
	0,1 %	-585	3,883	9,97	0,0682	0,4219	0,1158

Na slici 33. prikazane su krivulje korozijskog potencijala u 3,5 % otopini NaCl sa i bez dodatka inhibitora VpCI-645.



Slika 33. Krivulje korozijskog potencijala za ugljični čelik u ispitnoj otopini bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama

Na slikama 34. i 35. prikazane su Tafelove krivulje, odnosno krivulje korozijskog potencijala u 3,5 % otopini NaCl sa i bez dodatka inhibitora VpCI-645 u zaštiti nehrđajućeg čelika.

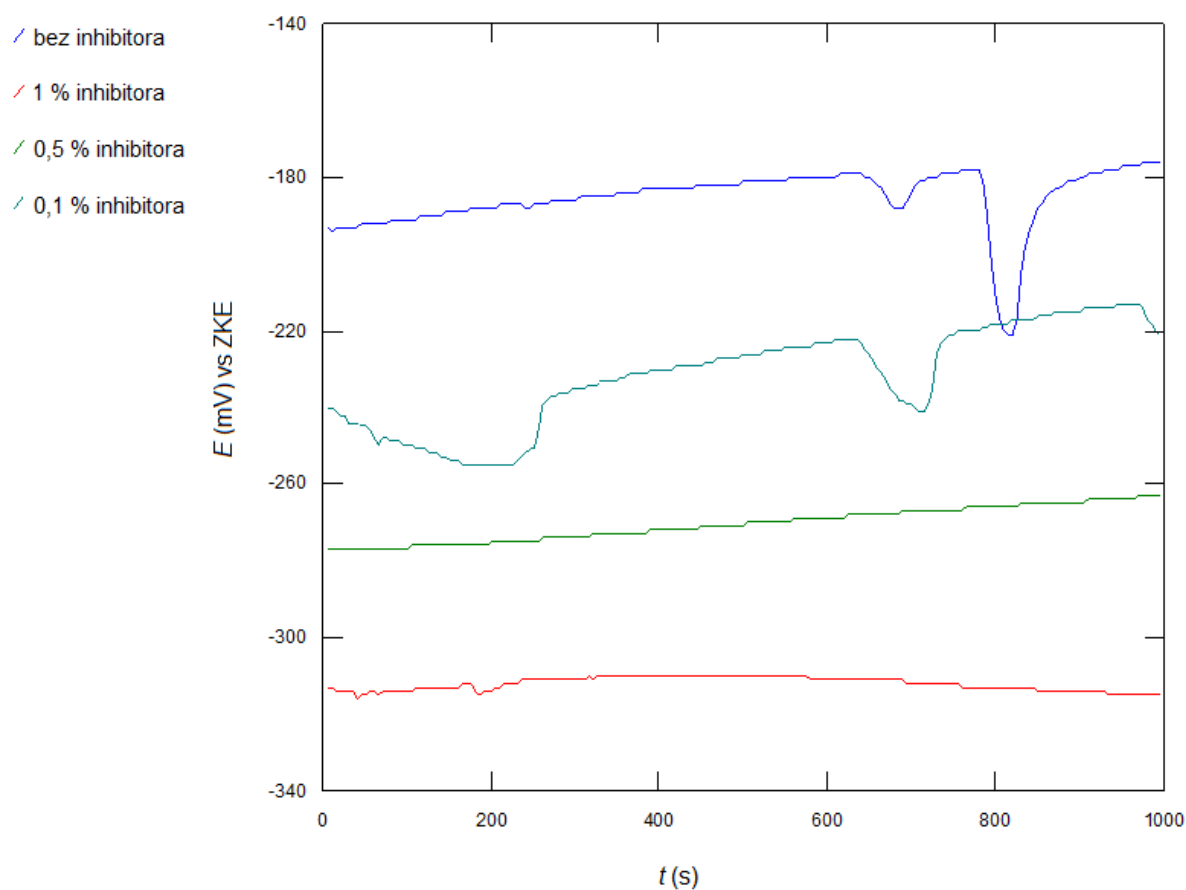


Slika 34. Tafelove krivulje za nehrđajući čelik u ispitnoj otopini bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama

U tablici 3. dane su očitane vrijednosti korozijskih parametara iz dobivenih dijagrama.

Tablica 3. Korozijski parametri uzorka od nehrđajućeg čelika u 3,5 % otopini NaCl pri različitim koncentracijama inhibitora

Uzorak	Koncentracija inhibitora VpCI-645	E_{kor} [mV]	R_p [Ω/cm^2]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	β_A [V/dek]	β_K [V/dek]	ν_{kor} [mm/god]
nehrđajući čelik	0 %	-218	204300	0,203	0,5922	0,1338	0,0021
	1 %	-315	217600	0,150	0,3820	0,1934	0,0016
	0,5 %	-263	28270	0,076	0,2548	0,1441	0,0008
	0,1 %	-221	240300	0,155	0,2494	0,1316	0,0016



Slika 35. Krivulje korozijskog potencijala za nehrđajući čelik u ispitnoj otopini bez inhibitora i uz dodatak inhibitora u različitim koncentracijama

Prema jednadžbama (3) i (4) određeni su faktor usporenja (f_u) te stupanj inhibicije inhibitora VpCI-645 (η_i), dodanog u 3,5 % otopinu NaCl u različitim koncentracijama, za zaštitu ugljičnog i nehrđajućeg čelika.

U tablici 4. prikazana je djelotvornost hlapljivog inhibitora u različitim koncentracijama preko faktora usporenja i stupnja inhibicije za ugljični i nehrđajući čelik.

Tablica 4. Djelotvornost inhibitora VpCI-645 za zaštitu ugljičnog i nehrđajućeg čelika

Uzorak	Udio inhibitora	f_u	η_i
ugljični čelik	1 %	1,56	36,1 %
	0,5 %	30,71	96,7 %
	0,1 %	(0,63)	(-57,1 %)
nehrđajući čelik	1 %	1,32	23,8 %
	0,5 %	2,63	61,9 %
	0,1 %	1,32	23,8 %

Iz tablice 4. zaključuje se kako koncentracija inhibitora VpCI-645 od 0,1 % nije dovoljna da bi djelovala zaštitno na ugljični čelik. Međutim, već pri 0,5 %-tnoj koncentraciji, brzina korozije ugljičnog čelika znatno je smanjena što ukazuje faktor usporenja koji iznosi 30,71. Ta koncentracija inhibitora također je povoljnija i za nehrđajući čelik kod kojeg faktor usporenja iznosi 2,63. Iako je faktor usporenja kod nehrđajućeg čelika manji od 5, brzina korozije ipak je smanjena.

5. ZAKLJUČAK

Inhibitori korozije su tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.

Hlapljivi inhibitori korozije čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstu stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da sublimiraju. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja zaštitnog djelovanja hlapljivog inhibitora korozije VpCI-645 na ugljičnom čeliku i nehrđajućem čeliku AISI 304 L. Uzorci su ispitivani u 3,5 % otopini NaCl s koncentracijama inhibitora od 1 %, 0,5 % te 0,1 % pri sobnoj temperaturi. Na temelju dobivenih rezultata mjerenja, može se uočiti kako je najveća djelotvornost zaštite i ugljičnog i nehrđajućeg čelika postignuta primjenom inhibitora pri koncentraciji od 0,5 % koja za ugljični čelik iznosi 96,7 %, a za nehrđajući 61,9 %. Ovime se zaključuje kako je odabir optimalne koncentracije inhibitora korozije bitan faktor u zaštiti materijala, u protivnom može doći do pojave korozije ili nedostatne zaštite metala.

LITERATURA

- [1] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [2] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [3] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [4] D. Kjernsmo, K. Kleven, J. Scheie: Corrosion protection, HEMPEL A/S, Danska, 2003.
- [5] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [6] C.C. Nathan: Corrosion inhibitors, NACE press, Texas, 1973.
- [7] V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini: Corrosion prevention and protection, Practical solutions, Wiley, Kanada, 2007.
- [8] B. A. Mikšić: VpCI technology handbook, FNACE, SAD, 2014.
- [9] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, FSB, Zagreb, 2006.
- [10] T. Madžar: Učinkovitost primjene hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti pješačkog naoružanja, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
- [11] <http://vci2000.com>, VCI 2000, preuzeto 21.02.2016.
- [12] <http://www.cortecvci.com>, Cortec VCI, Cortec corporation, preuzeto 16.02.2016.
- [13] <http://www.armor-vci.com>, Armor protective packing, preuzeto 21.02.2016.
- [14] <http://www.corteccasehistories.com>, Cortec Case histories, Cortec corporation, preuzeto 16.02.2016.

PRILOZI

I. CD-R disc